به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه شانزدهم

داودبیگی

روابط تعمیم یافته برای گازها

معادله ردلیش کوانگ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{\frac{1}{2}}V(V+b)}$$

$\times$ طرفین $\left(\frac{V}{RT}\right)$

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{a}{bRT^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right)$$

$$h \equiv \frac{b}{V} = \frac{b}{\frac{ZRT}{P}} = \frac{bP}{ZRT}$$

a و b را با استفاده از روابطی که پیش از این ذکر شد جایگذاری کرده و داریم:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4.9340}{T_r^{1.5}}\left(\frac{h}{1+h}\right)$$

$$h \equiv \frac{0.08684P_r}{ZT_r}$$

فشار کاهش‌یافته (نقصانی): $P_r = \frac{P}{P_c}$

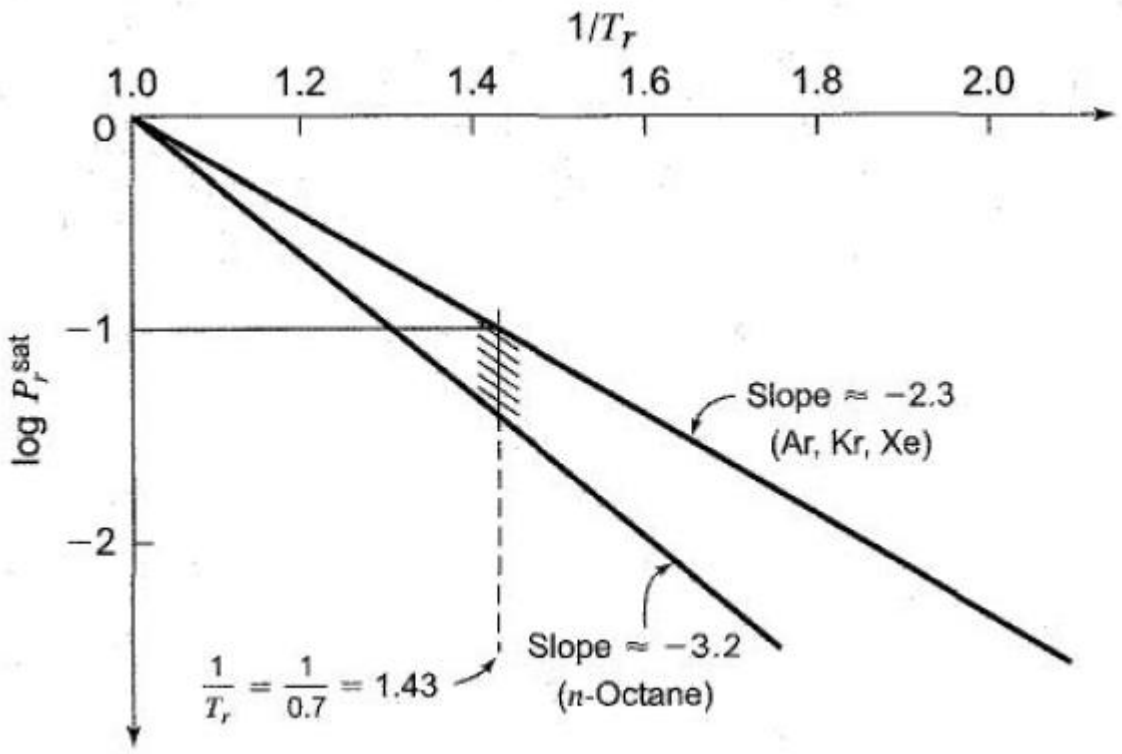
دمای کاهش‌یافته (نقصانی): $T_r = \frac{T}{T_c}$

به منظور حل معادله مقدار اولیه Z=1 را در نظر می‌گیریم و با محاسبه h و جایگذاری آن در رابطه بالا مقدار Z جدید را بدست آورده و تا زمانی که اختلاف Zهای بدست آمده در دو مرحله متوالی به قدر کافی کوچک شود، محاسبات را تکرار می‌کنیم.

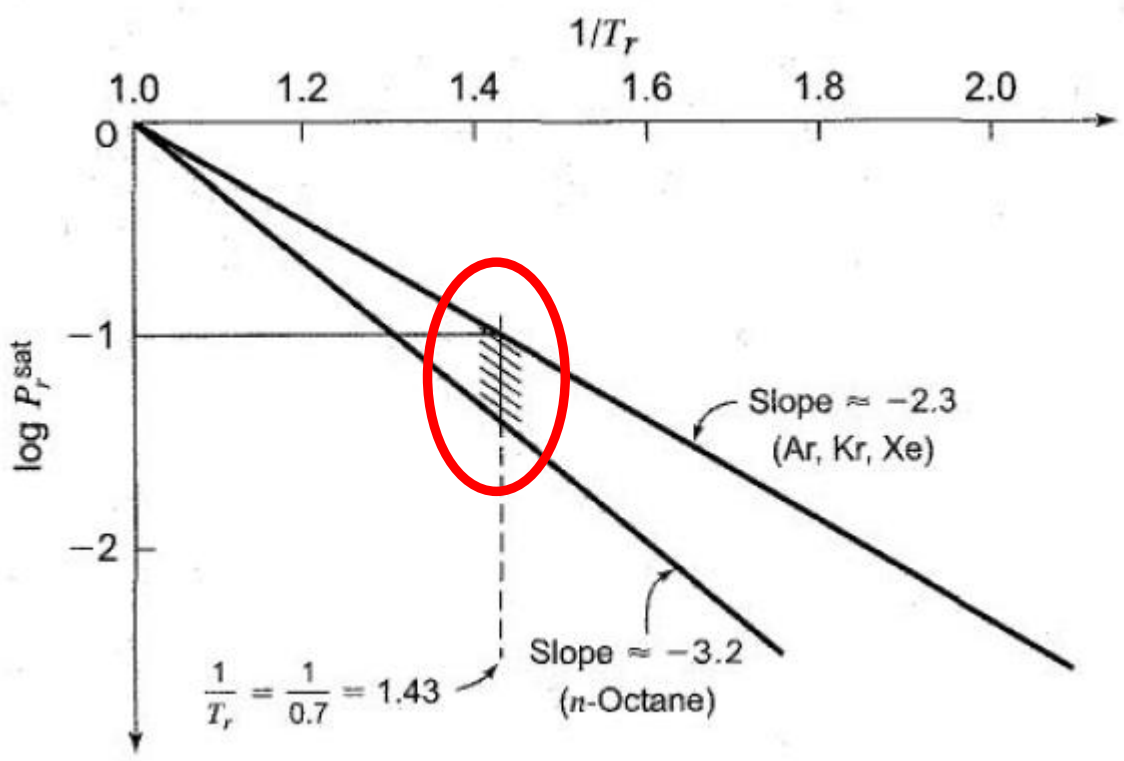
نکته: این روش برای مایعات همگرا نمی‌شود.

معادلات حالت تعمیم یافته (معادلاتی که در آن‌ها Z بر حسب T_r و P_r بیان می‌شوند) برای تمام گازها کاربرد عمومی دارند.

قضیه حالات متشابه دو پارامتری: وقتی که تمام سیالات، در دما و فشار کاهش‌یافته یکسان مقایسه شوند، دارای ضریب تراکم‌پذیری تقریباً مساوی بوده و تقریباً همه به یک اندازه از رفتار گاز ایده‌آل انحراف دارند.



* قضیه حالات متشابه دو پارامتری برای گازهای ساده آرگون، کریپتون و زنون نتایج قابل قبولی ارائه می‌دهدد اما برای سایر گازها اختلاف قابل ملاحظه‌ای با نتایج تجربی دارد. از این رو نیازمند تعریف پارامتر سومی به نام ضریب بی‌مرکزی (ω) هستیم که توسط پیتزر و همکارانش معرفی شده است.



$$\omega = -1 - log(P_r^{sat})_{T_r=0.7}$$

Table B.I Properties of Pure Species

	Molar mass	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c cm^3 mol^{-1} or 10^{-3} m^3 kmol^{-1}	T_n/K
Methane	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Ethane	30.070	0.100	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propane	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200.0	231.1
n-Butane	58.123	0.200	425.1	37.96	0.274	255.	272.7
n-Pentane	72.150	0.252	469.7	33.70	0.270	313.	309.2
n-Hexane	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371.	341.9
n-Heptane	100.204	0.350	540.2	27.40	0.261	428.	371.6
n-Octane	114.231	0.400	568.7	24.90	0.256	486.	398.8
n-Nonane	128.258	0.444	594.6	22.90	0.252	544.	424.0
n-Decane	142.285	0.492	617.7	21.10	0.247	600.	447.3
Isobutane	58.123	0.181	408.1	36.48	0.282	262.7	261.4
Isooctane	114.231	0.302	544.0	25.68	0.266	468.	372.4
Cyclopentane	70.134	0.196	511.8	45.02	0.273	258.	322.4
Cyclohexane	84.161	0.210	553.6	40.73	0.273	308.	353.9

* طبق تعریف ω برای گازهای ساده آرگون، کریپتون و زنون برابر صفر است.

قضیه حالات متشابه سه پارامتری: تمام سیالاتی که دارای مقدار ω یکسان هستند، اگر در T_r و P_r یکسان مقایسه شوند، دارای مقدار Z برابر بوده و همگی تقریباً به یک اندازه از رفتار گاز ایده‌آل انحراف دارد.

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

بدست آوردن Z^0 و Z^1 با استفاده از جدول:

Table E.1 Values of Z^0

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842
0.65	0.9881	0.9377	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765
0.70	0.9904	0.9504	0.8958	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703

Table E.2 Values of Z^1

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	−0.0008	−0.0040	−0.0081	−0.0161	−0.0323	−0.0484	−0.0645	−0.0806
0.35	−0.0009	−0.0046	−0.0093	−0.0185	−0.0370	−0.0554	−0.0738	−0.0921
0.40	−0.0010	−0.0048	−0.0095	−0.0190	−0.0380	−0.0570	−0.0758	−0.0946
0.45	−0.0009	−0.0047	−0.0094	−0.0187	−0.0374	−0.0560	−0.0745	−0.0929
0.50	−0.0009	−0.0045	−0.0090	−0.0181	−0.0360	−0.0539	−0.0716	−0.0893
0.55	−0.0314	−0.0043	−0.0086	−0.0172	−0.0343	−0.0513	−0.0682	−0.0849
0.60	−0.0205	−0.0041	−0.0082	−0.0164	−0.0326	−0.0487	−0.0646	−0.0803
0.65	−0.0137	−0.0772	−0.0078	−0.0156	−0.0309	−0.0461	−0.0611	−0.0759
0.70	−0.0093	−0.0507	−0.1161	−0.0148	−0.0294	−0.0438	−0.0579	−0.0718

بدست آوردن Z^0 و Z^1 با استفاده از روابط:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r} \xrightarrow{\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1} Z = 1 + B^0\frac{P_r}{T_r} + \omega B^1\frac{P_r}{T_r}$$

$$Z^0 = 1 + B^0\frac{P_r}{T_r} \qquad B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}$$

$$Z^1 = B^1\frac{P_r}{T_r} \qquad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

مثال ۳-۸: حجم مولی نرمال بوتان را در 510 K و 25 bar از روابط زیر بدست آورید:

الف) معادله گاز ایده‌آل

ب) رابطه ضریب تراکم‌پذیری تعمیم یافته

ج) رابطه ضریب ویریال تعمیم یافته

الف)

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{83.14 \times 510}{25} = 1696.1 \ \frac{cm^3}{mol}$$

ب)

Table B.I Properties of Pure Species

	Molar mass	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c cm^3 mol^{-1} or 10^{-3} m^3 kmol^{-1}	T_n/K
Methane	16.043	0.012	190.6	45.99	0.286	98.6	111.4
Ethane	30.070	0.100	305.3	48.72	0.279	145.5	184.6
Propane	44.097	0.152	369.8	42.48	0.276	200.0	231.1
n-Butane	58.123	0.200	425.1	37.96	0.274	255.	272.7
n-Pentane	72.150	0.252	469.7	33.70	0.270	313.	309.2
n-Hexane	86.177	0.301	507.6	30.25	0.266	371.	341.9

$$T_r = \frac{510}{425.1} = 1.2$$

$$P_r = \frac{25}{37.96} = 0.659$$

Table E.1 Values of Z^0

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
1.15	0.9978	0.9891	0.9780	0.9554	0.9081	0.8576	0.8032	0.7443
1.20	0.9981	0.9904	0.9808	0.9611	0.9205	0.8779	0.8330	0.7858
1.30	0.9985	0.9926	0.9852	0.9702	0.9396	0.9083	0.8764	0.8438

Table E.2 Values of Z^1

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0625
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819

$T_r = 1.2$

$P_r = 0.659$

درونیابی

$Z^0 = 0.865$

$Z^1 = 0.038$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.865 + (0.2 \times 0.038) = 0.873$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.873 \times 83.14 \times 510}{25} = 1480.7 \ \frac{cm^3}{mol}$$

ج)

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \qquad B_0 = -0.232$$

$$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \qquad B_1 = 0.059$$

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1 = -0.232 + 0.2 \times 0.059 = -0.22$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} = 1 + \left(\frac{BP_c}{RT_c}\right)\frac{P_r}{T_r} = 1 + \left(-0.22 \times \frac{0.659}{1.2}\right) = 0.879$$

$$V = 1489.1\ \frac{cm^3}{mol}$$

فصل چهارم

آثار گرما

آثار گرمای محسوس:

گرمای محسوس گرمایی است که باعث تغییر دمای سیستم می‌شود و اثری از تغییر فاز، واکنش شیمیایی و تغییر در ترکیب شیمیایی دیده نمی‌شود.

طبق قاعده فازی برای سیستم ماده همگن با ترکیب ثابت، ثابت بودن دو خاصیت منجر به مشخص شدن حالت سیستم خواهد شد. می‌توانیم انرژی درونی مولی را بصورت تابعی از دو متغیر حالت دیگر از قبیل دما و حجم مولی بیان کرد:

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dU = C_V\, dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

* فرایند حجم ثابت
* گاز ایده آل
* سیالات تراکم ناپذیر

$$dU = C_V\, dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT \qquad Q = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT$$

بطور مشابه با نوشتن آنتالپی بر حسب تابعی از دما و فشار داریم:

$$H = H(T, P) \qquad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad dH = C_P\, dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

* فرایند فشارثابت
* گاز ایده آل
* گاز کم فشار، جامدات و مایعات غیربحرانی

$$dH = C_P\, dT \qquad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT \qquad Q = \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P\, dT$$

به منظور حل انتگرال بالا باید وابستگی ظرفیت گرمایی به دما مشخص باشد. این وابستگی با دو عبارت زیر قابل بیان می‌باشد:

$$\frac{C_P}{R} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 \qquad \frac{C_P}{R} = a + bT + cT^{-2}$$

ترکیب دو رابطه

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

یکی از پارامترهای C یا D بسته به نوع ماده برابر صفر است.

ظرفیت گرمایی گاز ایده‌آل:

$$\frac{C_P^{ig}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

$$\frac{C_V^{ig}}{R} = \frac{C_P^{ig}}{R} - 1$$

Table C.I Heat Capacities of Gases in the Ideal-Gas State†

Constants in equation $C_P^{ig}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$ T (kelvins) from 298.15 to T_{max}

Chemical species		T_{max}	$C_{P_{298}}^{ig}/R$	A	$10^3\ B$	$10^6\ C$	$10^{-5}\ D$
Paraffins:							
Methane	CH_4	1500	4.217	1.702	9.081	−2.164	
Ethane	C_2H_6	1500	6.369	1.131	19.225	−5.561	
Propane	C_3H_8	1500	9.001	1.213	28.785	−8.824	
n-Butane	C_4H_{10}	1500	11.928	1.935	36.915	−11.402	
iso-Butane	C_4H_{10}	1500	11.901	1.677	37.853	−11.945	
n-Pentane	C_5H_{12}	1500	14.731	2.464	45.351	−14.111	
n-Hexane	C_6H_{14}	1500	17.550	3.025	53.722	−16.791	
n-Heptane	C_7H_{16}	1500	20.361	3.570	62.127	−19.486	
n-Octane	C_8H_{18}	1500	23.174	4.108	70.567	−22.208	
1-Alkenes:							
Ethylene	C_2H_4	1500	5.325	1.424	14.394	−4.392	
Propylene	C_3H_6	1500	7.792	1.637	22.706	−6.915	
1-Butene	C_4H_8	1500	10.520	1.967	31.630	−9.873	
1-Pentene	C_5H_{10}	1500	13.437	2.691	39.753	−12.447	
1-Hexene	C_6H_{12}	1500	16.240	3.220	48.189	−15.157	
1-Heptene	C_7H_{14}	1500	19.053	3.768	56.588	−17.847	
1-Octene	C_8H_{16}	1500	21.868	4.324	64.960	−20.521	

ظرفیت گرمایی مخلوط گازهای ایده‌آل:

$$C_{P_{mixture}}^{ig} = y_A C_{P_A}^{ig} + y_B C_{P_B}^{ig} + y_C C_{P_C}^{ig}$$

ظرفیت گرمایی جامدات و مایعات:

ظرفیت گرمایی جامدات:

Table C.2 Heat Capacities of Solids†

Constants for the equation $C_P/R = A + BT + DT^{-2}$ T (kelvins) from 298.15 K to T_{max}

Chemical species	T_{max}	$C_{P_{298}}/R$	A	$10^3 B$	$10^{-5} D$
CaO	2000	5.058	6.104	0.443	−1.047
$CaCO_3$	1200	9.848	12.572	2.637	−3.120
$Ca(OH)_2$	700	11.217	9.597	5.435	
CaC_2	720	7.508	8.254	1.429	−1.042
$CaCl_2$	1055	8.762	8.646	1.530	−0.302
C (graphite)	2000	1.026	1.771	0.771	−0.867
Cu	1357	2.959	2.677	0.815	0.035
CuO	1400	5.087	5.780	0.973	−0.874
Fe(α)	1043	3.005	−0.111	6.111	1.150
Fe_2O_3	960	12.480	11.812	9.697	−1.976
Fe_3O_4	850	18.138	9.594	27.112	0.409
FeS	411	6.573	2.612	13.286	
I_2	386.8	6.929	6.481	1.502	
LiCl	800	5.778	5.257	2.476	−0.193
NH_4Cl	458	10.741	5.939	16.105	
Na	371	3.386	1.988	4.688	
NaCl	1073	6.111	5.526	1.963	
NaOH	566	7.177	0.121	16.316	1.948

ظرفیت گرمایی مایعات:

Table C.3 Heat Capacities of Liquids†

Constants for the equation $C_P/R = A + BT + CT^2$ T from 273.15 to 373.15 K

Chemical species	$C_{P_{298}}/R$	A	$10^3 B$	$10^6 C$
Ammonia	9.718	22.626	−100.75	192.71
Aniline	23.070	15.819	29.03	−15.80
Benzene	16.157	−0.747	67.96	−37.78
1,3-Butadiene	14.779	22.711	−87.96	205.79
Carbon tetrachloride	15.751	21.155	−48.28	101.14
Chlorobenzene	18.240	11.278	32.86	−31.90
Chloroform	13.806	19.215	−42.89	83.01
Cyclohexane	18.737	−9.048	141.38	−161.62
Ethanol	13.444	33.866	−172.60	349.17
Ethylene oxide	10.590	21.039	−86.41	172.28
Methanol	9.798	13.431	−51.28	131.13
n-Propanol	16.921	41.653	−210.32	427.20
Sulfur trioxide	30.408	−2.930	137.08	−84.73
Toluene	18.611	15.133	6.79	16.35
Water	9.069	8.712	1.25	−0.18

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$$

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = AT_0(\tau - 1) + \frac{B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{D}{T_0}\left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right) \qquad \tau \equiv \frac{T}{To}$$

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[AT_0 + \frac{B}{2}T_0^2(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_0^3(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0}\right](\tau - 1) \qquad \tau - 1 = \frac{T - T_0}{T_0}$$

$$\int_{T_0}^{T} \frac{C_P}{R} dT = \left[A + \frac{B}{2}T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}\right](T - T_0)$$

ظرفیت گرمایی میانگین ←

$$\frac{\langle C_P \rangle_H}{R} = A + \frac{B}{2}T_0(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_0^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{\tau T_0^2}$$

$$\Delta H = \langle C_P \rangle_H (T - T_0) \qquad T = \frac{\Delta H}{\langle C_P \rangle_H} + T_0$$

* مثال ۴-۲ کتاب ون نس مطالعه شود.