

به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه بیست و دوم

فصل ششم

خواص ترمودینامیکی سیالات

روابط خاصیت برای فازهای همگن:

قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته حاوی n مول ماده

$$d(nU) = dQ + dW \xrightarrow{\text{فرآیند برگشت پذیر}} d(nU) = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

$$\left. \begin{aligned} dW_{\text{rev}} &= -P d(nV) \\ dQ_{\text{rev}} &= T d(nS) \end{aligned} \right\} \boxed{d(nU) = T d(nS) - P d(nV)}$$

این معادله تنها به فرآیندهای برگشت پذیر محدود نیست و برای هر فرآیندی در یک سیستم جرم ثابت که منجر به یک تغییر جزئی از یک حالت تعادل به حالت تعادل دیگری شود صادق است.

طبق تعریف داریم:

آنتالپی $H \equiv U + PV$ انرژی هلمهولتز $A \equiv U - TS$ انرژی گیبس $G \equiv H - TS$

$nH = nU + P(nV)$ $\xrightarrow{\text{مشتق گیری}}$ $d(nH) = d(nU) + P d(nV) + (nV)dP$ $\xrightarrow{\text{جایگذاری } d(nU)}$ $d(nH) = T d(nS) + (nV)dP$

به طور مشابه:

$$d(nA) = -P d(nV) - (nS)dT$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

معادلات برای واحد مول (یا واحد جرم):

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV \\ dH &= T dS + V dP \\ dA &= -P dV - S dT \\ dG &= V dP - S dT \end{aligned}$$

یادآوری ریاضی:

اگر F تابعی از x و y باشد یعنی $F=F(x,y)$ ، آنگاه مشتق کل F بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dF = M dx + N dy \quad \left\{ \begin{array}{l} M = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \longrightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \\ N = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \longrightarrow \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \end{array} \right.$$

از آنجا که در مشتق‌های دوم ترتیب مشتق‌گیری مهم نیست پس طرف راست عبارات باهم برابرند و در نتیجه طرف چپ معادلات نیز باهم برابر خواهند بود. پس داریم:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

مطلب گفته شده برای تابع F را می‌توان برای هر یک از توابع U ، H ، A و G نیز به کار برد و داریم:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\end{aligned}$$

این معادلات به روابط ماکسول معروف هستند.

اگر آنتالپی و آنترופی را بر حسب توابعی از دما و فشار بنویسیم:

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

$$S = S(T, P) \longrightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$



$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

$$dH = T dS + V dP \longrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dH = T dS + V dP \longrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

روابط ماکسول

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$



$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

و

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

ضرایب dT و dP از داده‌های ظرفیت گرمایی و PVT بدست می‌آیند.

$$U = H - PV:$$

برای انرژی درونی داریم:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

اگر گاز ایده‌آل داشته باشیم:

$$PV^{ig} = RT \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial V^{ig}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

$$dH^{ig} = C_P^{ig} dT$$

$$dS^{ig} = C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

می‌توان معادلات را بر حسب پارامترهای β و κ نیز بیان نمود:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \longrightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \longrightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (1 - \beta T)V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (\kappa P - \beta T)V$$

$$\boxed{dH = C_P dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dP} \longrightarrow dH = C_P dT + (1 - \beta T)V dP$$

$$\boxed{dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \longrightarrow dS = C_P \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

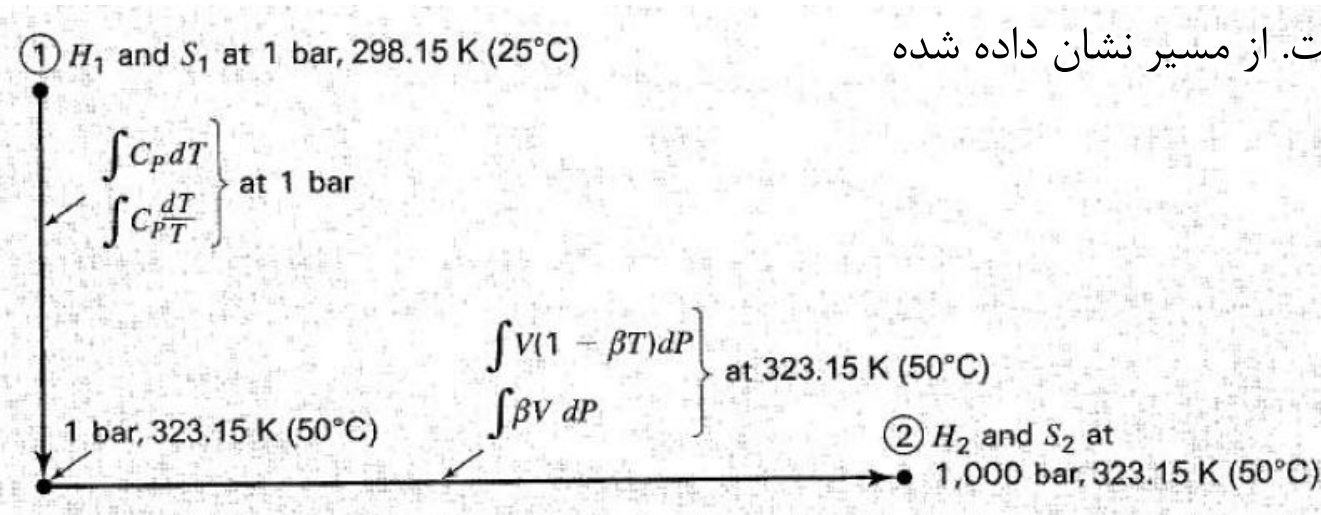
مثال: تغییرات آنتالپی و آنتروپی آب را برای تغییر حالت از 1 bar و 25 °C تا 1000 bar و 50 °C محاسبه کنید. برای آب اطلاعات زیر موجود است:

T/K ($t/^{\circ}\text{C}$)	P/bar	$C_P/\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$V/10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$	β/K^{-1}
298.15(25)	1	75.305	18.071	256×10^{-6}
298.15(25)	1000	18.012	366×10^{-6}
323.15(50)	1	75.314	18.234	458×10^{-6}
323.15(50)	1000	18.174	568×10^{-6}

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

به منظور بدست آوردن تغییرات انتالپی و آنتروپی باید از روابط روبرو انتگرال گرفت.



آنتالپی و آنتروپی هردو توابع حالت هستند و مسیر انتگرال گیری اختیاری است. از مسیر نشان داده شده

در شکل استفاده میکنیم و داریم:

$$\Delta H = \langle C_P \rangle (T_2 - T_1) - \langle V \rangle (1 - \langle \beta \rangle T_2) (P_2 - P_1)$$

$$\Delta S = \langle C_P \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} - \langle \beta \rangle \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$



در فشار 1 bar

$$\{C_p\} = \frac{75.305 + 75.314}{2} = 75.310 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

در دمای 50 °C

$$\langle V \rangle = \frac{(18.234 + 18.174)}{2} \times 10^{-3} = 18.204 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

$$\langle \beta \rangle = \frac{(458 + 568)}{2} \times 10^{-6} = 513 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

★ →

$$\begin{aligned} \Delta H &= 75.310(323.15 - 298.15) \\ &\quad + (18.204)[1 - (513 \times 10^{-6})(323.15)](1000 - 1)(10^{-3})(10^5)(10^{-3}) \\ \Delta H &= 1883 + 1517 = 3400 \text{ kJ kmol}^{-1} \end{aligned}$$

★★ →

$$\begin{aligned} \Delta S &= 75.310 \ln \frac{323.15}{298.15} - (513 \times 10^{-6})(18.204)(1000 - 1)(10^{-3})(10^5)(10^{-3}) \\ \Delta S &= 6.067 - 0.933 = 5.134 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 dU &= T dS - P dV \\
 dH &= T dS + V dP \\
 dA &= -P dV - S dT \\
 dG &= V dP - S dT
 \end{aligned}$$

معادلات روبرو را از قبل داشتیم. مشاهده می‌شود که هر یک از خواص ترمودینامیکی U ، H ، A و G تابع زوج ویژه‌ای از متغیرهاست. انرژی گیبس تابعی از متغیرهای دما و فشار است و از این رو خاصیتی کارآمد در ترمودینامیک می‌باشد.

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT \quad \xrightarrow{\boxed{G \equiv H - TS} \quad dG = V dP - S dT} \quad \boxed{d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT}$$

$$\longrightarrow \quad \frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T \quad \text{و} \quad \frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P$$

همچنین می‌توان روابط زیر را نوشت:

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT} \qquad \frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$