

به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه بیست و چهارم

مثال: اگر برای مایع اشباع در  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ،  $H$  و  $S$  برابر صفر باشد،  $V$ ،  $U$ ،  $H$  و  $S$  را برای بخار ۱-بوتن در  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  و  $70\text{ bar}$  محاسبه کنید. فرض کنید که تنها داده‌های موجود عبارت است از:

$$T_c = 420.0\text{ K} \quad P_c = 40.43\text{ bar} \quad \omega = 0.191$$

$$T_n = 266.9\text{ K} (-6.25^{\circ}\text{C}) \text{ (normal boiling point)}$$

$$C_p^{ig}/R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2 \quad (T/\text{K})$$

بدست آوردن حجم بخار ۱-بوتن در  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  و  $70\text{ bar}$ :

$$V = \frac{ZRT}{P} \quad Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$T_r = \frac{473.15}{420.0} = 1.126$$

$$P_r = \frac{70}{40.43} = 1.731$$

مقادیر  $Z^0$  و  $Z^1$  را با استفاده از دما و فشار کاهش‌یافته از جداول مربوطه بدست می‌آوریم.

$$Z = Z^0 + \omega Z^1 = 0.485 + (0.191)(0.142) = 0.512$$

$$V = \frac{(0.512)(0.08314)(473.15)}{70} = 0.2876\text{ m}^3\text{ kmol}^{-1}$$

بدست آوردن H و S:

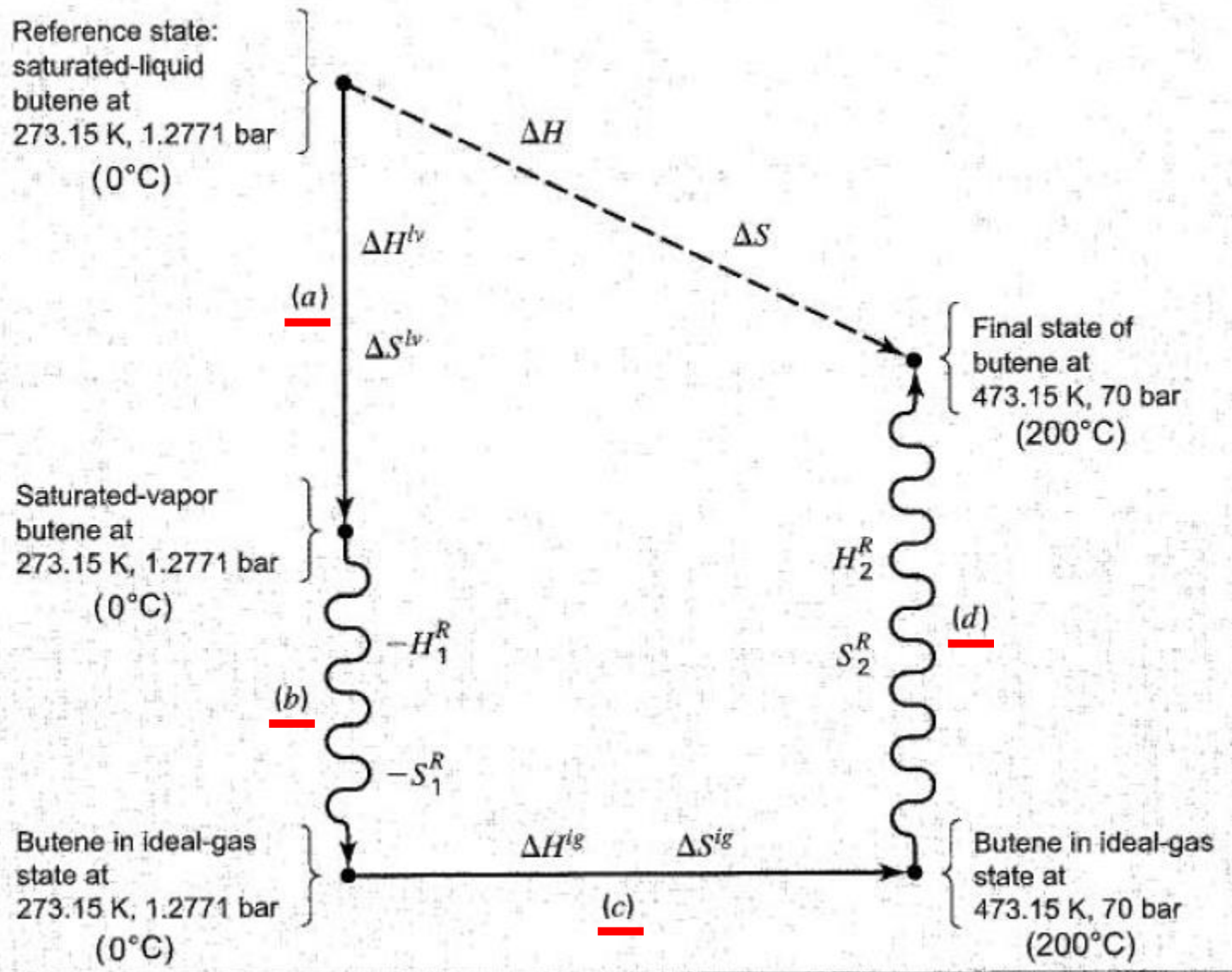
به منظور بدست آوردن آنتالپی و آنتروپی در حالت نهایی، مسیری مطابق شکل را از حالت مایع اشباع در دمای 0 °C تا حالت نهایی در 200 °C و 70 bar در نظر می گیریم:

(a) تبخیر در دمای 0 °C و فشار بخار مربوطه

(b) رسیدن به حالت ایده آل در دمای 0 °C و فشار بخار مربوطه

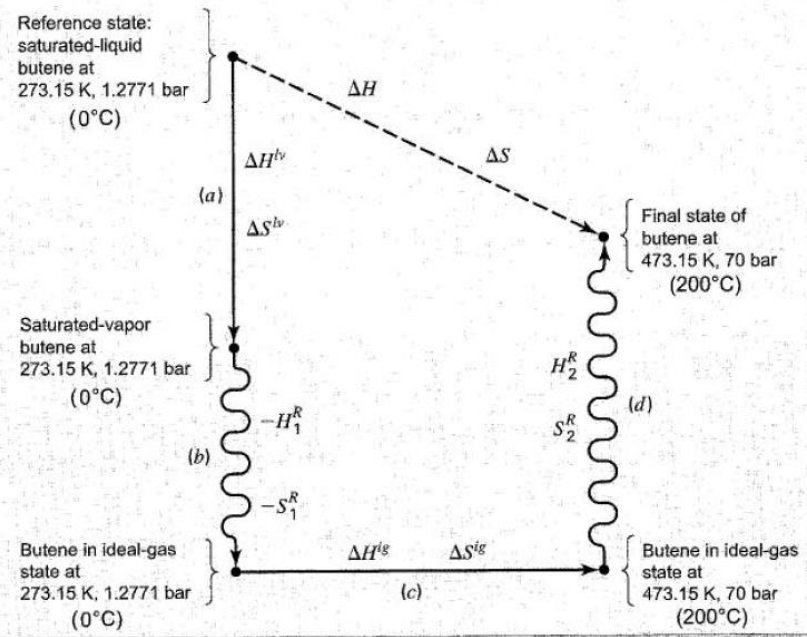
(c) رسیدن به 200 °C و 70 bar در حالت گاز ایده آل

(d) رسیدن به حالت واقعی در 200 °C و 70 bar



## مرحله a: تبخیر در دمای 0 °C و فشار بخار مربوطه

به منظور بدست آوردن تغییرات آنتالپی در این مرحله که برابر با آنتالپی تبخیر می باشد، از روابط ریدل و واتسون استفاده می کنیم. ابتدا تغییرات آنتالپی تبخیر را در دمای جوش نرمال با استفاده از رابطه ریدل بدست آورده و سپس با استفاده از رابطه واتسون تغییرات آنتالپی را در شرایط دمای 0°C محاسبه می کنیم.



$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{rn}} = \frac{1.092(\ln 40.43 - 1.013)}{0.930 - 0.636} = 9.979 \quad \rightarrow \quad \Delta H_n^{lv} = (9.979)(8.314)(266.9) = 22\,137 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{rn}} \right)^{0.38} \quad \rightarrow \quad \Delta H^{lv} = (22\,137)(0.350/0.364)^{0.38} = 21\,810 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{lv} = \Delta H^{lv} / T = 21\,810 / 273.15 = 79.84 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



**مرحله b:** رسیدن به حالت ایده‌آل در دمای 0 °C و فشار بخار مربوطه

فشار بخار ۱-بوتن در دمای 0°C مستقیماً داده نشده و باید با استفاده از اطلاعات داده شده تخمین زده شود.

به این منظور از رابطه زیر استفاده می‌کنیم (بصورت تقریبی با استفاده از قانون کلاپیرون و با فرض گاز ایده‌آل و ناچیز بودن حجم مولی مایع در برابر بخار، منحنی  $\ln P^{\text{sat}}$  بر حسب  $1/T$  بصورت خطی می‌باشد)

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T}$$

با معلوم بودن دو نقطه (جوش نرمال و بحرانی) می‌توان ثوابت A و B را بدست آورد.

$$\ln 1.0133 = A - \frac{B}{266.9} \quad \ln 40.43 = A - \frac{B}{420.0}$$

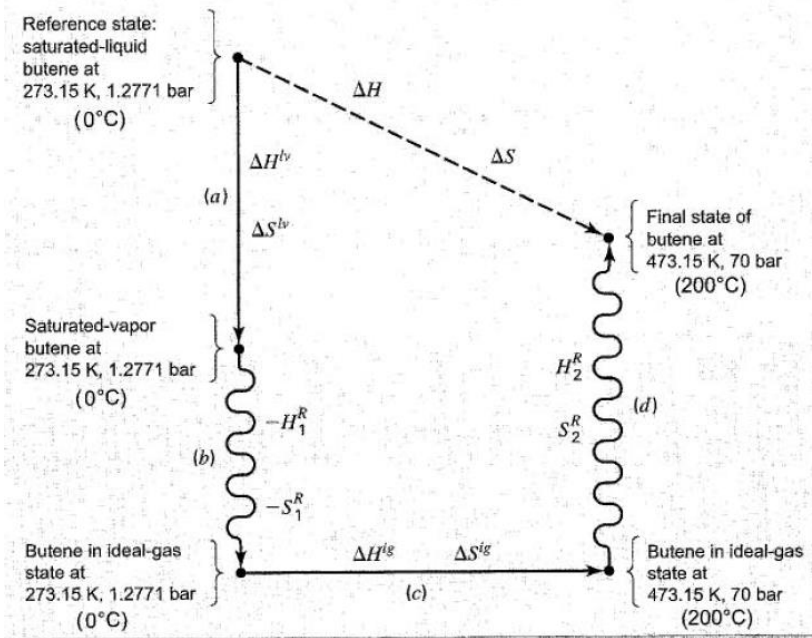
$$A = 10.1260$$

$$B = 2699.11$$

به این ترتیب در دمای 0 °C (273.15 K) فشار بخار برابر با 1.2771 bar بدست می‌آید.

**مرحله b:** رسیدن به حالت ایده‌آل در دمای 0 °C و فشار بخار مربوطه

در این مرحله چون فشار پایین است با استفاده از روابط زیر می‌توان مقادیر آنتالپی و آنتروپی باقیمانده را محاسبه نمود:



$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[ B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left( B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right]$$

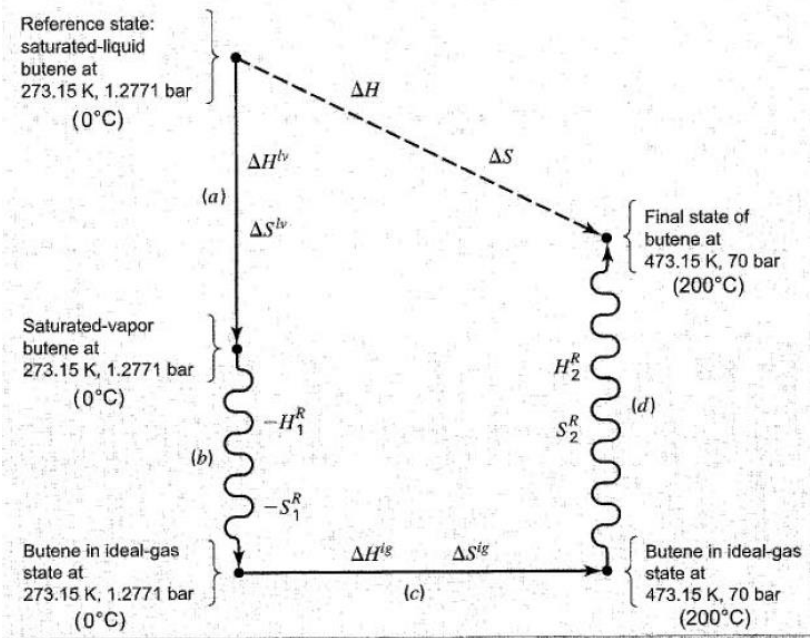
$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left( \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right)$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad \frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad \frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}}$$



$$H_1^R = (-0.0985)(8.314)(420.0) = -344 \text{ J mol}^{-1}$$

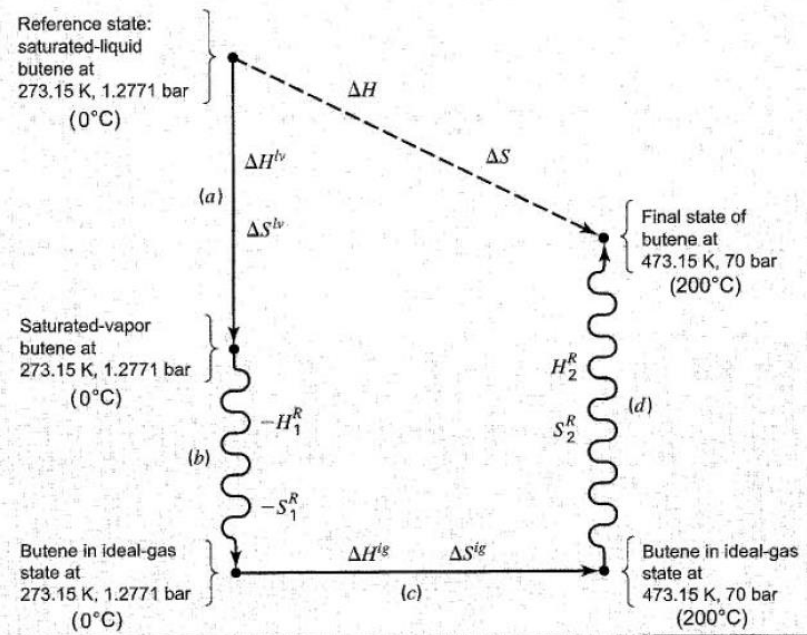
$$S_1^R = (-0.1063)(8.314) = -0.88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



مرحله c: رسیدن به 200 °C و 70 bar در حالت گاز ایده‌آل

$$\Delta H^{ig} = H_2^{ig} - H_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} dT \quad \rightarrow \quad \Delta H^{ig} = 20\,564 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{ig} = S_2^{ig} - S_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \rightarrow \quad \Delta S^{ig} = 55.474 - 8.314 \ln \frac{70}{1.2771} = 22.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



**مرحله d:** رسیدن به حالت واقعی در 200 °C و 70 bar

در این مرحله چون فشار بالا است با استفاده از روابط زیر و جداول مربوطه می‌توان مقادیر آنتالپی و آنتروپی باقیمانده را محاسبه نمود:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \quad \frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$$

$$T_r = 1.127 \quad \text{and} \quad P_r = 1.731$$



$$\frac{H_2^R}{RT_c} = -2.294 + (0.191)(-0.713) = -2.430$$

$$\frac{S_2^R}{R} = -1.566 + (0.191)(-0.726) = -1.705$$

$$H_2^R = (-2.294)(8.314)(420.0) = -8485 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S_2^R = (-1.705)(8.314) = -14.18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$



تغییرات آنتالپی و آنتروپی کل از مجموع تغییرات چهار مرحله فرایند از حالت مبنای اولیه (که در آن H و S برابر صفر هستند) تا حالت نهایی بدست می‌آید:

$$H = \Delta H = 21\,810 - (-344) + 20\,564 - 8485 = 34\,233 \text{ J mol}^{-1}$$

$$S = \Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 = 88.72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

و برای انرژی داخلی داریم:

$$U = H - PV = 34\,233 - (70)(0.2876)(10^2) = 32\,218 \text{ J mol}^{-1}$$