به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه سیزدهم

داودبیگی

معادله حالت (Equation of state, EOS)

در نواحی تک فاز رابطه‌ای بین P، V و T وجود دارد. در واقع یک معادله حالت وجود دارد که فشار، حجم ویژه و دما را برای هر سیال خاص در حالات تعادل به هم مرتبط می‌سازد.

ساده‌ترین معادله حالت: معادله گاز ایده‌آل: PV=RT

معادله حالت را می‌توان برای هر یک از سه کمیت P، V و T بصورت تابعی از دو کمیت دیگر حل کرد. بطور مثال برای حجم ویژه داریم:

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

انبساط‌پذیری حجمی $$\beta \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

تراکم‌پذیری تک‌دما $$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP$$

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$

مثال: برای استون در 20 °C و 1 bar اطلاعات زیر داده شده است:

مقادیر زیر را بدست آورید:

الف) مقدار $(\frac{\partial P}{\partial T})_V$

ب) فشار ایجاد شده هنگامی که استون در حجم ثابت از *20 °C* و *1bar* تا *30 °C* گرم شود.

ج)تغییر حجم، هنگامی که استون از *20 °C* و *1bar* به *0 °C* و *10 bar* تغییر کند.

$$\beta = 1.487 \times 10^{-3}\ \mathrm{K}^{-1}$$
$$\kappa = 62 \times 10^{-6}\ \mathrm{bar}^{-1}$$
$$V = 1.287 \times 10^{-3}\ \mathrm{m}^3\ \mathrm{kg}^{-1}$$

الف)

$$\frac{dV}{V} = \beta\, dT - \kappa\, dP \xrightarrow{V:\, cte \rightarrow dV = 0} \beta\, dT - \kappa\, dP = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} = \frac{1.487 \times 10^{-3}}{62 \times 10^{-6}} = 24\ \mathrm{bar\,K^{-1}}$$

ب)

$$\Delta P = \frac{\beta}{\kappa}\Delta T = (24)(10) = 240\ \mathrm{bar}$$

$$P_2 = P_1 + \Delta P = 1 + 240 = 241\ \mathrm{bar}$$

ج)

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(P_2 - P_1)$$

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = (1.487 \times 10^{-3})(-20) - (62 \times 10^{-6})(9) = -0.0303$$

$$\frac{V_2}{V_1} = 0.9702$$

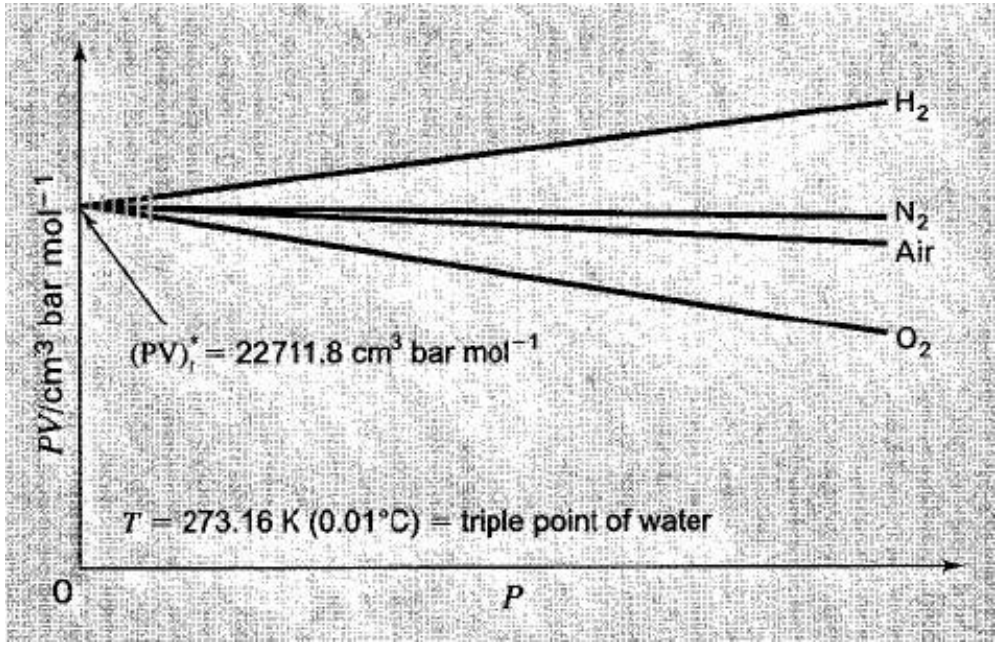
$$V_2 = (0.9702)(1.287)(10^{-3}) = 1.249 \times 10^{-3}\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = (1.249 - 1.287)(10^{-3}) = -(0.038)(10^{-3})\ \mathrm{m^3\,kg^{-1}}$$

معادلات ویریال:

در امتداد یک خط تک دما می‌توان PV را بصورت یک بسط سری توانی بر حسب P بیان کرد:

$$PV = a + bP + cP^2 + \cdots \xrightarrow{\text{If } b \equiv aB',\ c \equiv aC',\ \text{etc.}} PV = a(1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \ldots)$$



$$\lim_{P \to 0} (PV) \equiv (PV)^* = a$$

$$(PV)^* = a = f(T)$$

❖ a برای تمام گازها یکسان است و فقط به دما بستگی دارد.

$$(PV)^* = a = RT$$

معادلات ویریال:

$$Z \equiv \frac{PV}{RT}$$

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots$$

$$B' = \frac{B}{RT} \qquad C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \qquad D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots$$

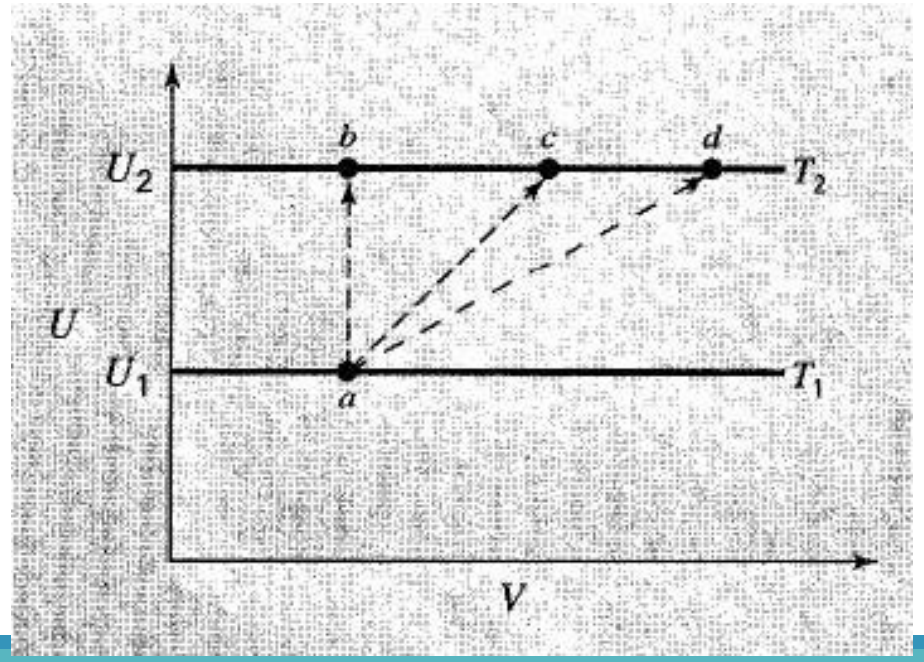
گاز ایده‌آل:

$$Z \equiv \frac{PV}{RT}$$

$$Z = 1 \quad \Rightarrow \quad PV = RT$$

❊ فرایند حجم ثابت (تک حجم)

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{dU}{dT} = C_V(T)$$



مسیر ab: فرایند حجم ثابت $\Delta U = U_2 - U_1$ و $\Delta U = \int C_v dT$

مسیرهای ac و ad: فرایندها حجم ثابت نیستند اما از آنجا که تغییرات دما برابر تغییرات دما در حالت حجم ثابت است در اینجا نیز $\Delta U = \int C_v dT$. توجه کنید که تغییرات انرژی درونی این فرایندها مساوی گرما نیست زیرا گرما علاوه بر دماهای ابتدایی وانتهایی، به مسیر فرایند نیز وابسته است.

گاز ایده‌آل:

* فرایند فشار ثابت (تک فشار)

$$H \equiv U + PV = U(T) + RT = H(T)$$

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

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + R = C_V + R$$

* فرایند دما ثابت (تک دما)

$$dU = dQ + dW$$

$$Q = -W = \int PdV = \int RT\frac{dV}{V} = RTln\frac{V_2}{V_1} = RTln\frac{P_1}{P_2}$$

گاز ایده‌آل:

* فرایند آدیاباتیک برگشت پذیر

$$dQ = 0 \rightarrow dU = dW = -PdV$$

$$C_V dT = -PdV \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V}\frac{dV}{V} \quad (*)$$

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \Rightarrow \frac{R}{C_V} = \gamma - 1$$

$$(*) \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V} \Rightarrow ln\frac{T_2}{T_1} = -(\gamma - 1)\ln\frac{V_2}{V_1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = (\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1} \Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = (\frac{P_2}{P_1})^{(\gamma-1)/\gamma}$$

$$(\frac{V_1}{V_2})^{\gamma-1} = (\frac{P_2}{P_1})^{(\gamma-1)/\gamma} \Rightarrow P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma} = \mathrm{PV}^{\gamma} = cte$$

$$dW = dU = C_V dT \Rightarrow W = \Delta U = C_V\Delta T = \frac{R\Delta T}{\gamma - 1} = \frac{RT_2 - RT_1}{\gamma - 1} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

$$W = \frac{P_1V_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right] = \frac{RT_1}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1\right]$$

گاز ایده‌آل:

* فرایند پلی تروپ

$$PV^{\delta} = K$$

$$W = \frac{RT_1}{\delta - 1}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}} - 1\right]$$

$$Q = \frac{(\delta - 1)RT_1}{(\delta - 1)(\gamma - 1)}\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\delta-1}{\delta}} - 1\right]$$

- تک دما: $\delta=1$
- تک فشار: $\delta=0$
- تک حجم: $\delta=\infty$
- آدیاباتیک: $\delta=\gamma$