

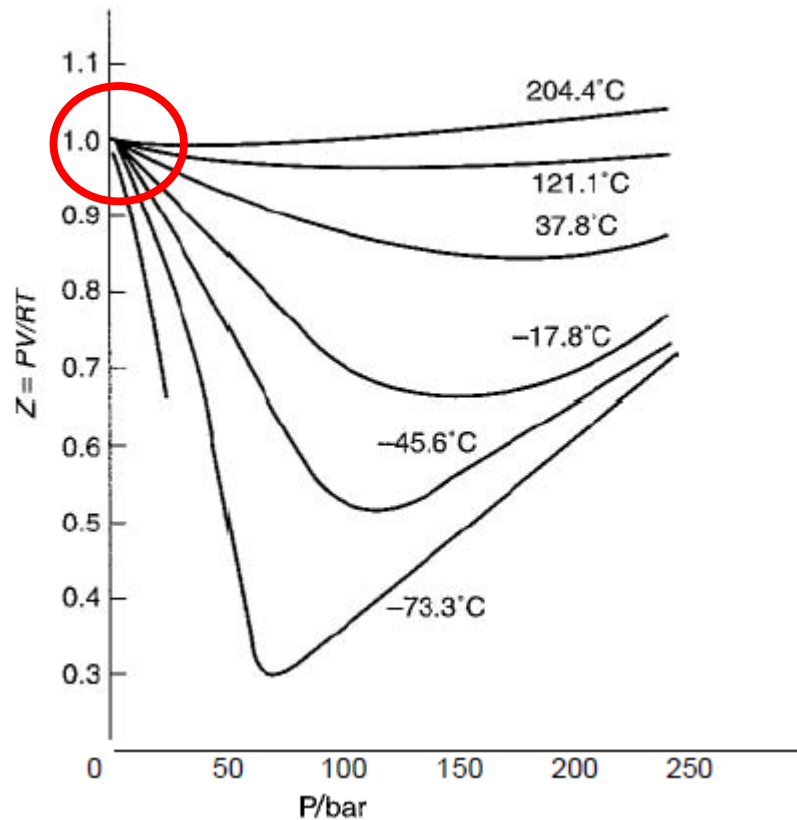
به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه پانزدهم

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

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots$$



$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \dots$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T;P=0} = B'$$

معادله خط با عرض از مبدا ۱ و شیب B' $Z = 1 + B'P$

معادله ویریال با در نظر گرفتن دو جمله $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT}$ $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V}$

معادله ویریال با در نظر گرفتن سه جمله $Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$

مثال: مقادیر ثبت شده ضرایب ویریال برای بخار ایزوپروپانول در 200°C عبارت است از:

$$B = -388 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$$

$$C = -26000 \text{ cm}^6\text{mol}^{-2}$$

برای بخار ایزوپروپانول V و Z را در 200°C و 10 bar از روش‌های زیر محاسبه کنید:

الف) معادله گاز ایده‌آل

ب) از معادله ویریال با در نظر گرفته دو جمله

ج) از معادله ویریال با در نظر گرفتن سه جمله

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

الف)

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{(83.14 \times 10^{-3})(473.15)}{10} = 3.934 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

$$Z=1$$

ب)

$$V = \frac{RT}{P} + B = 3.934 - 0.388 = 3.546 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{RT/P} = \frac{3.546}{3.934} = 0.9014$$

(ج)

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V_i} + \frac{C}{V_i^2} \right)$$

$i=1$ →

$$V_1 = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V_0} + \frac{C}{V_0^2} \right)$$

حدس اولیه V_0 با فرض گاز ایده آل

→

$$V_1 = 3.933 \left(1 - \frac{0.388}{3.934} - \frac{(26)(10^{-3})}{(3.934)^2} \right) = 3.538 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

تکرار محاسبات تا جایی ادامه دارد تا اختلاف دو مرحله تا حد مطلوب کم شود.

$$V_2 = \frac{RT}{P} \left(1 + \frac{B}{V_1} + \frac{C}{V_1^2} \right)$$

→

$$V_2 = 3.934 \left(1 - \frac{0.388}{3.538} - \frac{(26)(10^{-3})}{(3.538)^2} \right) = 3.493 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

پس از پنج بار تکرار داریم:

$$V = 3.488 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$$

$$Z = 0.8866$$

معادلات درجه سه حالت:

معادله وان دروالس

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

a و b: مقادیر ثابت مثبت

در گاز ایده آل a و b برابر صفر هستند.

معادله ردلیش/کوانگ

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

حجم بخار

ضرب (*) در (V-b)/P

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

رابطه تکرار

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{\frac{1}{2}}PV_i(V_i + b)} \quad V_0 = RT/P$$

نوشتن رابطه (*) به شکل چندجمله ای استاندارد

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 - \left(b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{\frac{1}{2}}}\right)V - \frac{ab}{PT^{\frac{1}{2}}} = 0$$

رابطه تکرار

$$V_{i+1} = \frac{1}{c} \left(V_i^3 - \frac{RT}{P}V_i^2 - \frac{ab}{PT^{\frac{1}{2}}} \right) \quad c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{1/2}} \quad V_0 = b$$

ثوابت معادلات حالت:

معادله وان دروالس

$$\begin{cases} a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \\ b = \frac{RT_c}{8P_c} \end{cases}$$

معادله ردلیش کوانگ

$$\begin{cases} a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \\ b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \end{cases}$$

* مقادر دمای بحرانی و فشار بحرانی برای ماده مورد نظر از جدول خوانده می شود.

Table B.1 Properties of Pure Species

	Molar mass	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ or $10^{-3} \text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$	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
Methylcyclopentane	84.161	0.230	532.8	37.85	0.272	319.	345.0
Methylcyclohexane	98.188	0.235	572.2	34.71	0.269	368.	374.1

مثال: فشار بخار متیل کلراید در $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ برابر 13.76 bar است، معادله ردلیش کوانگ را برای تخمین حجم‌های مولی بخار اشباع و مایع اشباع در این شرایط به کار برید.

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{(0.42748)(83.14)^2 (416.3)^2}{66.8}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} = \frac{(0.08664)(83.14)(416.3)}{66.8}$$

$$a = 1.5641 \times 10^8 \text{ cm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{K}^{1/2}$$

$$b = 44.891 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

	MOLE mass	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	v_c $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ or $10^{-3} \text{ m}^3 \text{kmol}^{-1}$	T_n/K
Ethanol	46.069	0.645	513.9	61.48	0.240	167.	351.4
1-Propanol	60.096	0.622	536.8	51.75	0.254	219.	370.4
1-Butanol	74.123	0.594	563.1	44.23	0.260	275.	390.8
1-Hexanol	102.177	0.579	611.4	35.10	0.263	381.	430.6
2-Propanol	60.096	0.668	508.3	47.62	0.248	220.	355.4
Phenol	94.113	0.444	694.3	61.30	0.243	229.	455.0
Ethylene glycol	62.068	0.487	719.7	77.00	0.246	191.0	470.5
Acetic acid	60.053	0.467	592.0	57.86	0.211	179.7	391.1
n-Butyric acid	88.106	0.681	615.7	40.64	0.232	291.7	436.4
Benzoic acid	122.123	0.603	751.0	44.70	0.246	344.	522.4
Acetonitrile	41.053	0.338	545.5	48.30	0.184	173.	354.8
Methylamine	31.057	0.281	430.1	74.60	0.321	154.	266.8
Ethylamine	45.084	0.285	456.2	56.20	0.307	207.	289.7
Nitromethane	61.040	0.348	588.2	63.10	0.223	173.	374.4
Carbon tetrachloride	153.822	0.193	556.4	45.60	0.272	276.	349.8
Chloroform	119.377	0.222	536.4	54.72	0.293	239.	334.3
Dichloromethane	84.932	0.177	518.0	50.80	0.285	185.	312.7
Methyl chloride	50.488	0.153	416.3	66.80	0.276	143.	249.1
Ethyl chloride	64.514	0.150	408.1	52.70	0.275	200.	285.4
Chlorobenzene	112.558	0.250	632.4	45.20	0.265	308.	404.9
Tetrafluoroethane	102.030	0.327	374.2	40.60	0.258	198.0	247.1
Argon	39.948	0.000	150.9	48.98	0.291	74.6	87.3

Activat
Go to PC

حجم مولی بخار اشباع:

$$V_{i+1} = \frac{RT}{P} + b - \frac{a(V_i - b)}{T^{\frac{1}{2}}PV_i(V_i + b)} \quad V_0 = RT/P$$

$$V_{i+1} = 2057.83 - \frac{622768}{V_i} \left(\frac{V_i - 44.891}{V_i + 44.891} \right) \quad V_0 = 2000 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1} \xrightarrow{\text{تکرار تا همگرایی}} V = 1713 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

حجم مولی مایع اشباع:

$$V_{i+1} = \frac{1}{c} \left(V_i^3 - \frac{RT}{P} V_i^2 - \frac{ab}{PT^{\frac{1}{2}}} \right) \quad c = b^2 + \frac{bRT}{P} - \frac{a}{PT^{\frac{1}{2}}} \quad V_0 = b$$

$$V_{i+1} = \frac{V_i^3 - 2012.94V_i^2 - 2.79567 \times 10^7}{-530390} \quad V_0 = 45 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1} \xrightarrow{\text{تکرار تا همگرایی}} V = 71.34 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$