به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه بیستم

داودبیگی

مثال ۴-۷: بیشترین دمای حاصل از احتراق متان با ۲۰ درصد هوای اضافی چقدر است؟ متان و هوا هر دو در دمای 25 °C وارد مشعل می‌شوند.

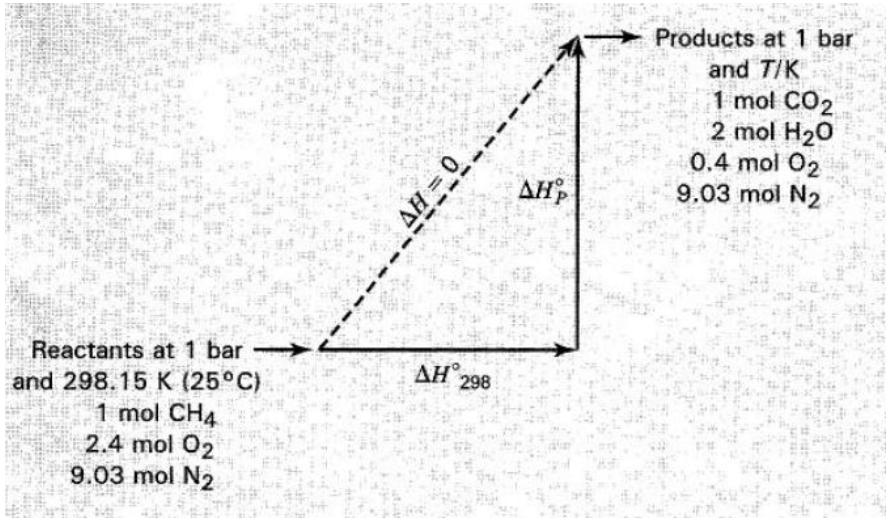
$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O(g)$$

CO_2 $H_2O(g)$ CH_4

$$\Delta H^\circ_{298} = -393\,509 + (2)(-241\,818) - (-74\,520) = -802\,625 \text{ J}$$

بیشترین دمای ممکن هنگامی حاصل می‌شود که واکنش را آدیاباتیک در نظر بگیریم. در این صورت به دلیل ناچیز بودن تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل و عدم وجود کار محوری، داریم: $\Delta H = 0$.

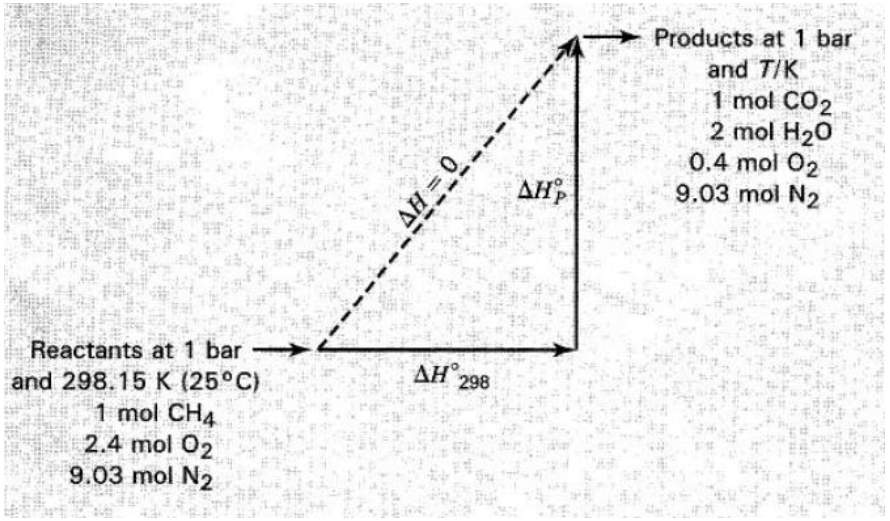
به منظور محاسبه دمای نهایی می‌توانیم مسیر نشان داده شده در شکل را در نظر بگیریم.



مولهای اکسیژن مورد نیاز $= 2$

مولهای اکسیژن اضافی $= (0.2)(2) = 0.$

مولهای نیتروژن ورودی $= (2.4)\left(\frac{79}{21}\right) = 9.03$



تغییر آنتالپی مستقل از مسیر است پس:

$$\Delta H^\circ_{298} + \Delta H^\circ_P = \Delta H = 0 \qquad (*)$$

$$\Delta H^\circ_P = \langle C^\circ_P \rangle_H (T - 298.15) \qquad (**)$$

$$\langle C^\circ_P \rangle_H = \sum_i n_i \langle C^\circ_{P_i} \rangle_H = R\left[\sum_i n_i A_i + \frac{\sum_i n_i B_i}{2} T_0(\tau + 1) + \frac{\sum_i n_i D_i}{\tau T_0^2}\right]$$

با استفاده از داده‌های جدول ج-۱:

$$A = \sum_i n_i A_i = (1)(5.457) + (2)(3.470) + (0.4)(3.639) + (9.03)(3.280) = 43.471$$

Similarly, $B = \sum_i n_i B_i = 9.502 \times 10^{-3}$ and $D = \sum_i n_i D_i = -0.645 \times 10^5$.

(*) و (**) $\Rightarrow$ $$T = 298.15 - \frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{(C^{\circ}_{P})_{H}}$$

از آنجا که ظرفیت گرمایی میانگین به دما وابسته است پس باید مقداری برای دما حدس زده و با آن مقدار ظرفیت گرمایی میانگین را محاسبه میکنیم و با استفاده از آن دمای جدید را بدست می‌آوریم. مراحل تکرار را تا همگرا شدن مقدار دما ادامه می‌دهیم و در نهایت داریم:

$$T = 2066\ \mathrm{K} \quad \text{or} \quad \sim 1793^{\circ}\mathrm{C}$$

مثالهای ۴-۸ و ۴-۹ کتاب ون نس مطالعه شوند.

فصل پنجم

قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک:

بیان اول: هیچ دستگاهی نمی‌تواند چنان عمل کند که تنها اثر آن (در سیستم و محیط) تبدیل کامل گرمای جذب شده در سیستم به کار انجام شده توسط سیستم باشد.

بیان دوم: در هیچ فرایندی انتقال گرما از یک سطح دمایی به سطحی بالاتر ممکن نیست.

موتورهای گرمایی:

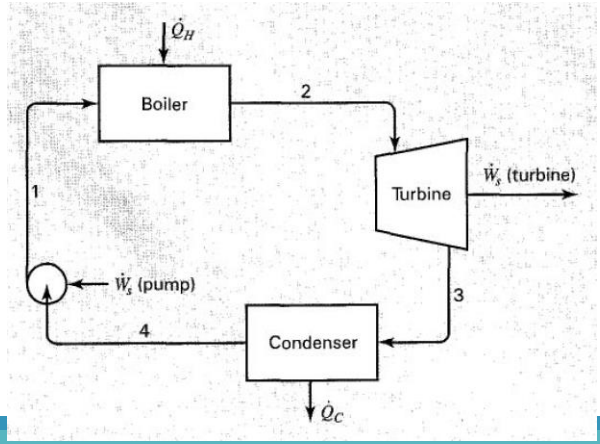
موتور گرمایی دستگاه یا ماشینی است که در یک فرآیند چرخه‌ای از گرما کار تولید می‌کند. مانند نیروگاه بخار که سیال عامل آن آب است و متناوباً به حالت اولیه‌اش برمی‌گردد. این چرخه شامل مراحل زیر است:

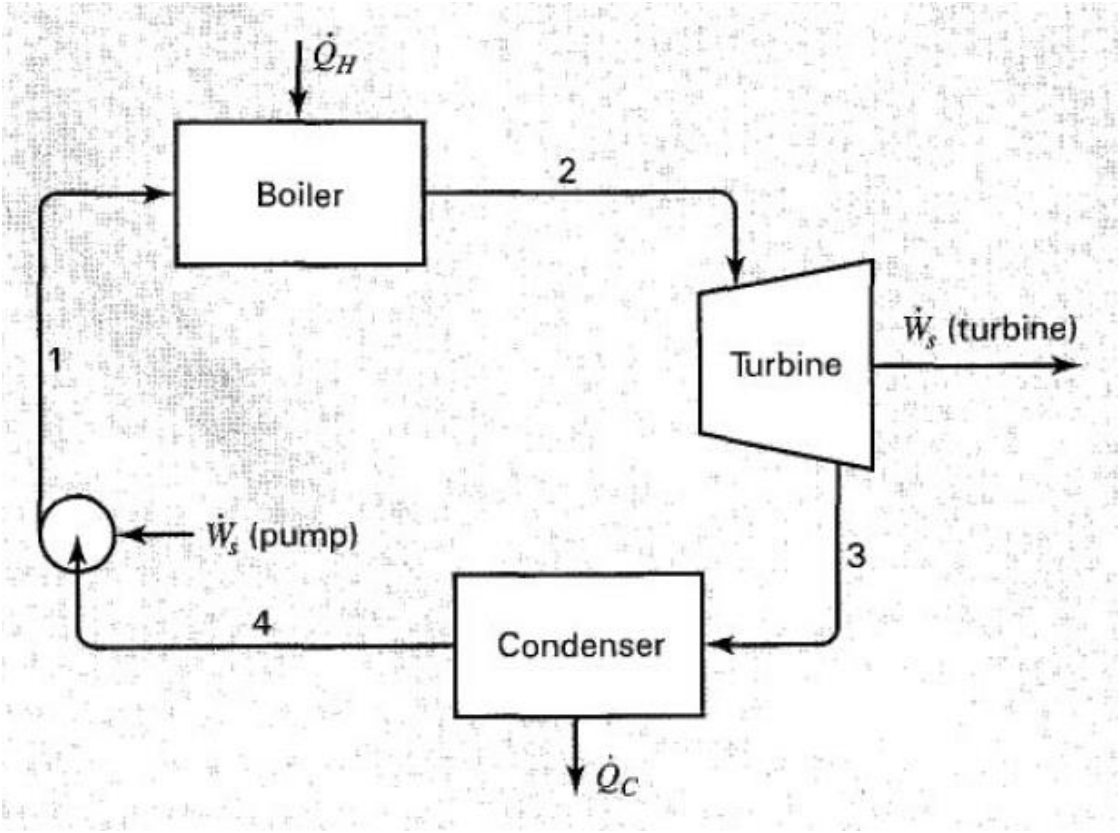
۱) آب تقریباً در دمای محیط به داخل یک دیگ بخار در فشار بالا پمپ می‌شود.

۲) گرما از یک سوخت در دیگ بخار به آب منتقل می‌شود و آن را به بخار با دمای بالا در فشار دیگ بخار تبدیل می‌کند.

۳) انرژی از بخار آب به محیط به صورت کار محوری توسط دستگاهی مانند یک توربین منتقل می‌شود.

۴) بخار خروجی از توربین در دما و فشار پایین با انتقال گرما به آب خنک کننده مایع می‌شود و چرخه کامل می‌گردد.





طبق قانون اول ترمودینامیک:

$$|W| = |Q_H| - |Q_C|$$

بازدهی گرمایی:

$$\eta \equiv \frac{\text{net work output}}{\text{heat absorbed}}$$

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|}$$

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}$$

موتور کارنو:
حالت ایده آل موتور گرمایی است که بصورت کاملاً برگشت پذیر عمل میکند.

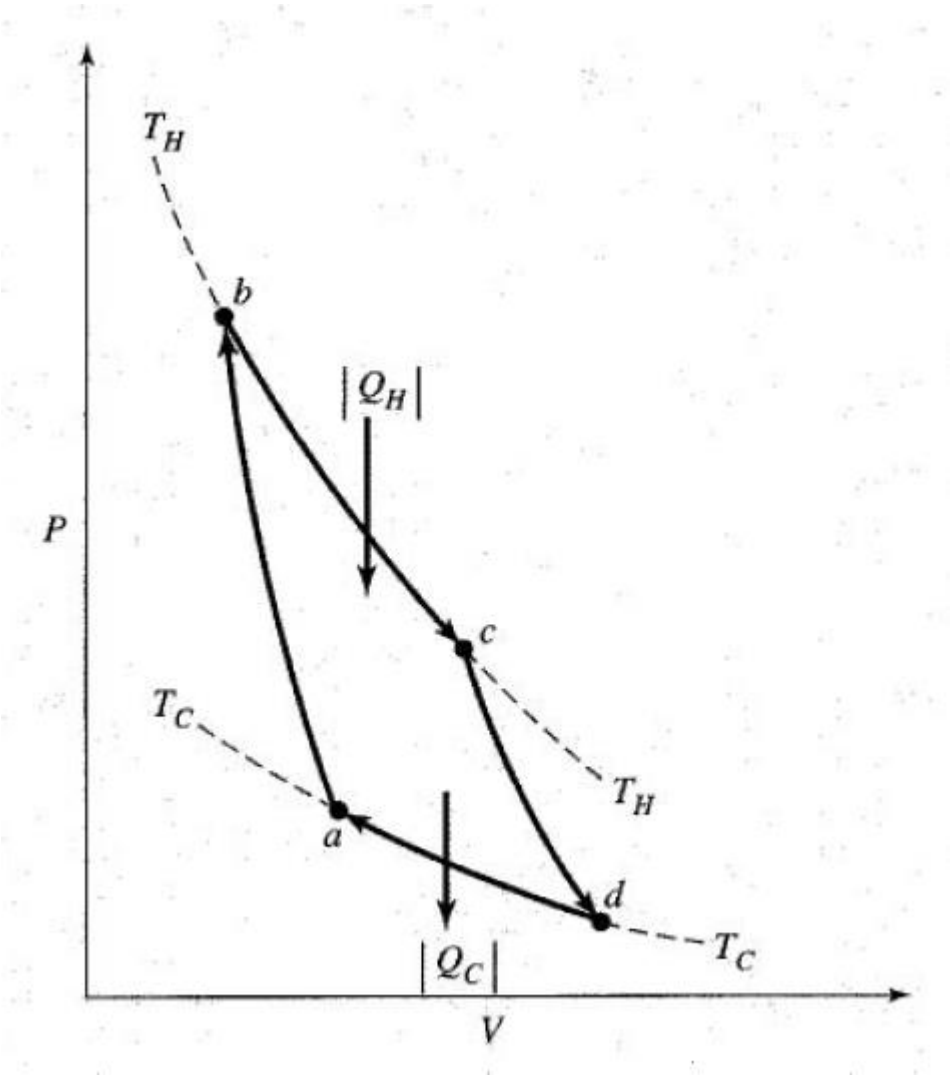
مراحل چرخه کارنو:

۱) سیستمی که ابتدا در تعادل گرمایی با مخزنی سرد در دمای T_C قرار دارد، یک فرآیند آدیالباتیک برگشت‌پذیر را طی می‌کند که باعث افزایش دمای آن به دمای مخزن داغ در T_H می‌شود.

۲) سیستم تماس با مخزن داغ در T_H را حفظ می‌کند و یک فرآیند تک‌دمای برگشت‌پذیر را طی می‌کند که ضمن آن گرمای $|Q_H|$ از مخزن داغ جذب می‌شود.

۳) سیستم یک فرآیند آدیاباتیک برگشت‌پذیر را در جهت عکس مرحله ۱ طی می‌کند ،و دمای آن به دمای مخزن سرد T_C برمیگردد.

۴) سیستم تماس با مخزن سرد در T_C را حفظ می‌کند و یک فرآیند تک‌دمای برگشت‌پذیر را در جهت عکس مرحله ۲ طی می‌کند که آن را با دفع گرمای $|Q_C|$ به مخزن سرد به حالت اولیه‌اش بر می‌گرداند.



نمودار PVچرخه کارنو:

$a \to b$: تراکم آدیاباتیک به منظور افزایش دما از T_C به T_H

$b \to c$: انبساط تک‌دما تا نقطه اختیاری c همراه با جذب گرمای $|Q_H|$

$c \to d$: انبساط آدیاباتیک به منظور کاهش دما به T_C

$d \to a$: تراکم تک‌دما به حالت اولیه همراه با دفع گرمای $|Q_C|$

$$|Q_H| = RT_H \ln \frac{V_c}{V_b}$$

$$|Q_C| = RT_C \ln \frac{V_d}{V_a}$$

$$\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}\frac{\ln(V_c/V_b)}{\ln(V_d/V_a)} \qquad (*)$$

از قبل داشتیم $-\frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V}$

انتگرال گیری از مرحله a تا b

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_a}{V_b}$$

انتگرال گیری از مرحله c تا d

$$\int_{T_C}^{T_H} \frac{C_V}{R}\frac{dT}{T} = \ln\frac{V_d}{V_c}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \ln\frac{V_a}{V_b} = \ln\frac{V_d}{V_c} \\ \text{or} \\ \ln\frac{V_c}{V_b} = \ln\frac{V_d}{V_a} \end{array}\right.$$

$(*) \rightarrow$ $$\boxed{\frac{|Q_H|}{|Q_C|} = \frac{T_H}{T_C}}$$

$\rightarrow$ $$\boxed{\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_C}{T_H}}$$

مثال: یک نیروگاه مرکزی با توان 800000 kW، بخار آب را در 585 K تولید می‌کند و گرما را به رودخانه‌ای در 295 K منتقل می‌کند. اگر بازده نیروگاه برابر هفتاد درصد بیشترین بازده گرمایی ممکن باشد، چه مقدار گرما در توان مذکور به رودخانه دفع می‌شود؟

$$\eta_{max} = 1 - \frac{295}{585} = 0.4957$$

$$\eta = (0.7)(0.4957) = 0.3470$$

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|W|}{|W| + |Q_C|}$$

$$|Q_C| = \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)|W| = \left(\frac{1-0.347}{0.347}\right)(800\,000) = 1505\,500 \text{ kW}$$