

به نام خدا

ترمودینامیک مهندسی شیمی

جلسه بیست و سوم

خواص باقیمانده

برای هر خاصیت ترمودینامیکی M (از قبیل V, U, H, S و یا G)، خاصیت باقیمانده بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$M^R \equiv M - M^{ig}$$

که در آن M و M^{ig} به ترتیب مقدار واقعی و حالت گاز ایده‌آل خاصیت M در دما و فشار یکسان هستند.

به این ترتیب برای خواص مختلف داریم:

$$G^R \equiv G - G^{ig}$$

$$V^R \equiv V - V^{ig} = V - \frac{RT}{P} \xrightarrow{V=ZRT/P} V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1)$$

از قبل داشتیم $d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$ برای گاز ایده آل $\longrightarrow d\left(\frac{G^{ig}}{RT}\right) = \frac{V^{ig}}{RT}dP - \frac{H^{ig}}{RT^2}dT$

$\longrightarrow \boxed{d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT}$

بقیه خواص را نیز می توان با استفاده از رابطه انرژی گیبس به عنوان یک تابع زاینده بدست آورد:

$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T \longrightarrow \frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P} \right]_T$

$\frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P \longrightarrow \frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_P$

$G = H - TS \longrightarrow G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig} \longrightarrow G^R = H^R - TS^R \longrightarrow \frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT}$

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP \quad (\text{const } T) \quad \xrightarrow{\text{انتگرال گیری از فشار صفر تا فشار } P} \quad \frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT}dP \quad (\text{const } T)$$

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \quad \xrightarrow{\quad} \quad \boxed{\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)}$$

$$\frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P \quad \xrightarrow{\quad} \quad \boxed{\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)}$$

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \quad \xrightarrow{\quad} \quad \boxed{\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)}$$

$$H = H^{ig} + H^R$$

$$dH^{ig} = C_P^{ig} dT \xrightarrow{\text{انتگرال گیری از شرایط مبنای } T_0 \text{ و } P_0 \text{ تا شرایط نهایی } T \text{ و } P} H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} dT$$

$$\rightarrow H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} dT + H^R \rightarrow \boxed{H = H_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_H (T - T_0) + H^R}$$

$$S = S^{ig} + S^R$$

$$dS^{ig} = C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \xrightarrow{\text{انتگرال گیری از شرایط مبنای } T_0 \text{ و } P_0 \text{ تا شرایط نهایی } T \text{ و } P} S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\rightarrow S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \rightarrow \boxed{S = S_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R}$$

سیستم‌های دوفازی

یک مایع خالص را در تعادل با بخار خود در یک مجموعه سیلندر-پیستون در دمای T و فشار بخار متناظر P^{sat} در نظر بگیرید. اگر مقدار جزئی از مایع در فشار و دمای ثابت تبخیر شود $d(nG)=0$ خواهد بود و از آنجا که تعداد مول‌ها ثابت است پس $dG=0$ یعنی انرژی گیبس مولی فاز بخار مساوی انرژی گیبس فاز مایع خواهد بود.

به طور کلی برای دو فاز α و β یک جزء خالص که با هم در حال تعادلند داریم:

$$G^{\alpha} = G^{\beta}$$

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta} \longrightarrow V^{\alpha} dP^{sat} - S^{\alpha} dT = V^{\beta} dP^{sat} - S^{\beta} dT \longrightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}$$

در دمای ثابت $\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}$

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T \Delta V^{\alpha\beta}}$$

معادله کلازیوس کلاپیرون

در حالت تغییر فاز از مایع به بخار

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T \Delta V^{lv}}$$

اگر سیستم شامل فازهای مایع اشباع و بخار اشباع در حال تعادل با یکدیگر باشد، مقدار کل هر خاصیت مقداری در سیستم دوفازی مجموع کل خواص فازهاست. اگر این رابطه برای حجم نوشته شود داریم:

$$nV = n^l V^l + n^v V^v$$

با تقسیم طرفین بر n که $n = n^l + n^v$ داریم:

$$V = x^l V^l + x^v V^v$$

$$V = (1 - x^v) V^l + x^v V^v$$

x^v : کسر جرمی یا مولی سیستم که بخار است که به آن کیفیت می‌گویند.

به طور کلی برای خاصیت M می‌توان نوشت:

$$M = (1 - x^v) M^l + x^v M^v$$

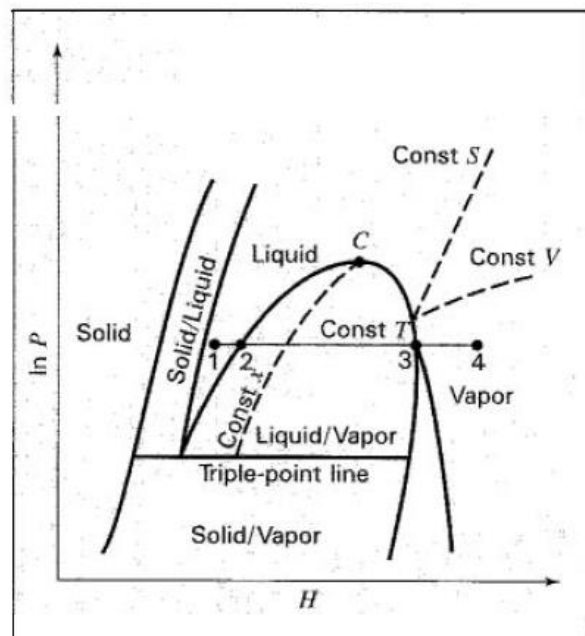


Figure 6.2 PH diagram

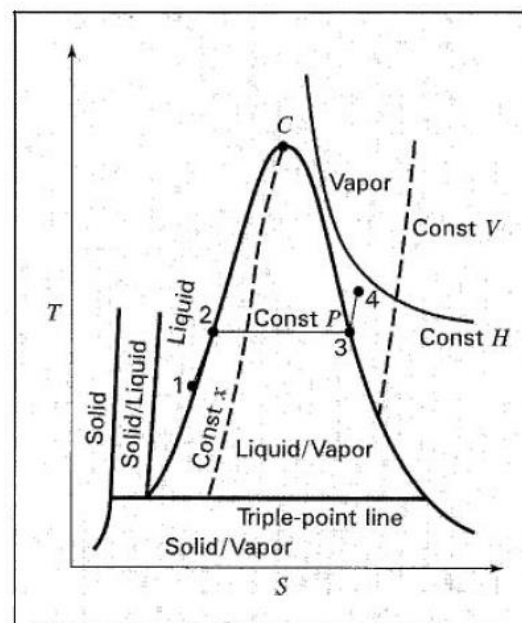


Figure 6.3 TS diagram

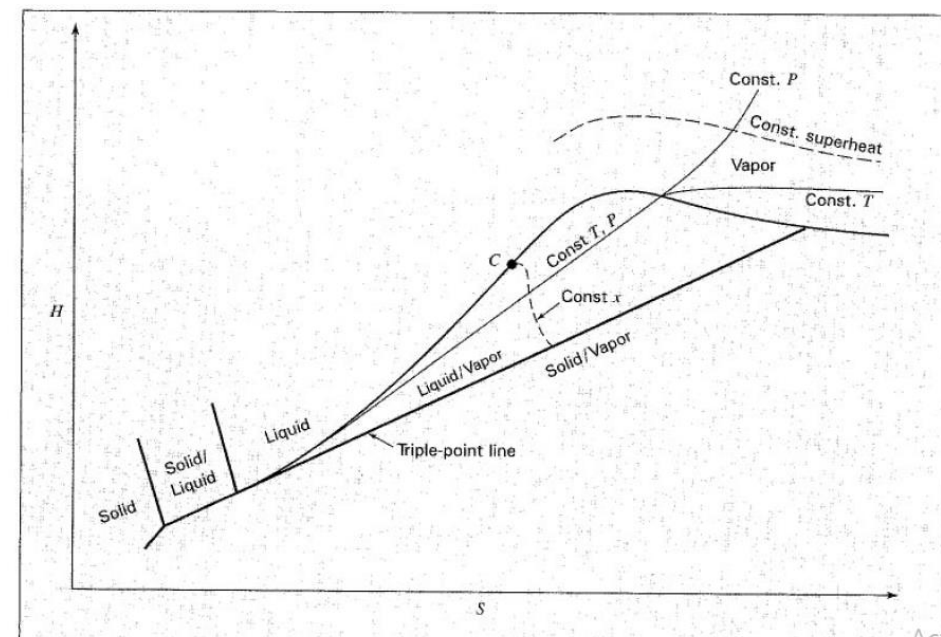


Figure 6.4 Mollier diagram

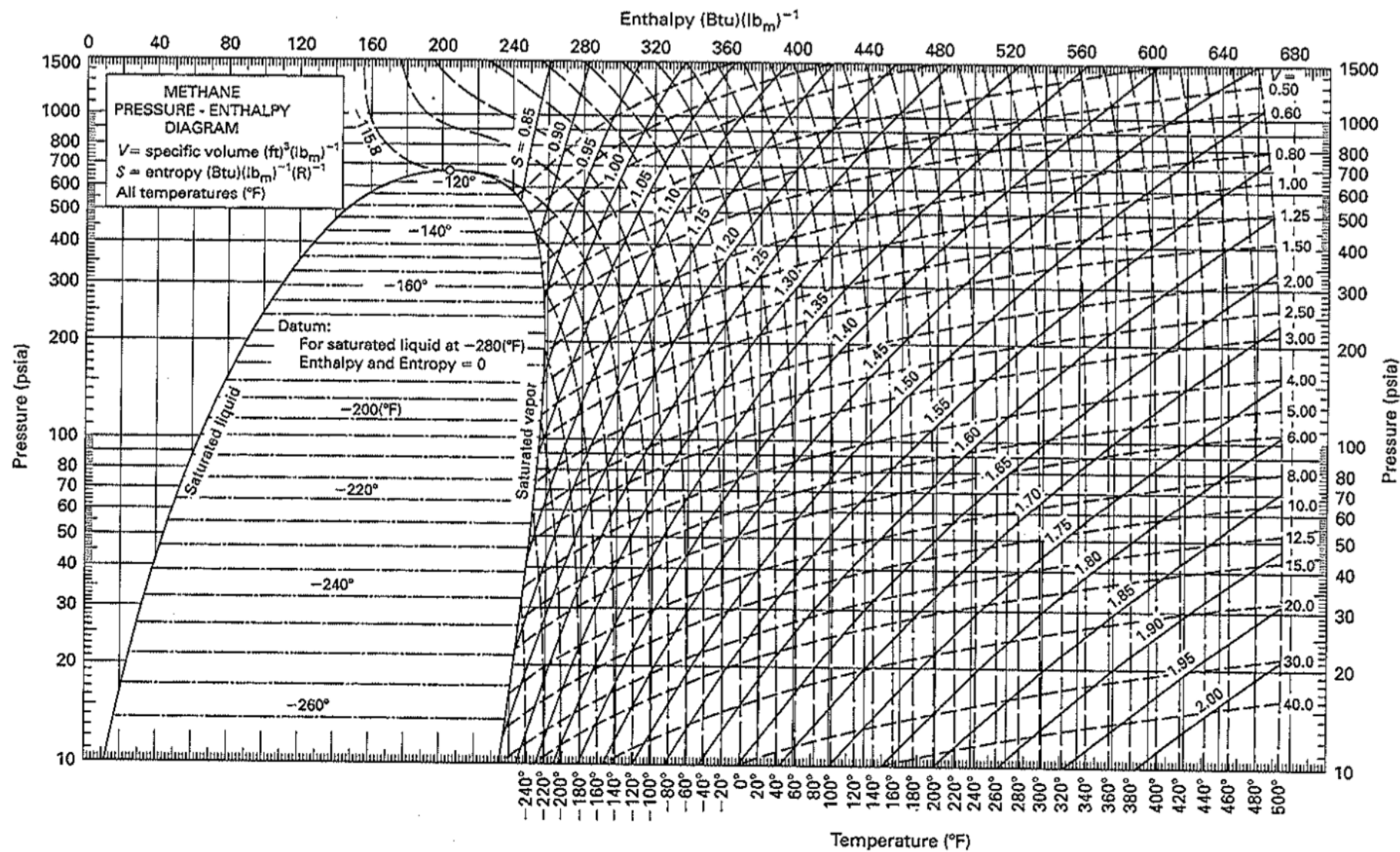
نقطه سه گانه در این نمودارها بصورت خط سه گانه دیده می شود و حالات دوفازی به صورت سطوح دیده می شوند.

شرح عملیات یک دیگ بخار ۱-۲: ورود آب به داخل دیگ بخار و گرم شدن آن. دما در فشار ثابت تا رسیدن به حالت اشباع زیاد می شود

۲-۳: تبخیر آب در دمای ثابت

۳-۴: افزایش دما و فوق گرم شدن بخار

نمودار PH برای متان:



جداول ترمودینامیکی:

طبقه‌بندی داده‌ها در جداول صحیح‌تر و دقیق‌تر از نمودارهاست.

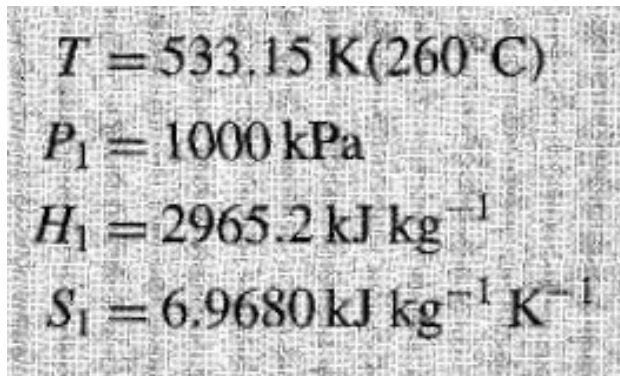
توضیحات جداول ترمودینامیکی پیش از این مورد بحث قرار گرفته است.

مثال ۵-۶: بخار آب فوق گرم ابتدا در P_1 و T_1 قرار دارد. سپس در یک شیپوره تا فشار خروجی P_2 منبسط می‌شود. اگر فرآیند برگشت پذیر و آدیاباتی باشد و به تعادل رسیده باشد، حالت بخار آب را در خروجی شیپوره برای شرایط زیر تعیین کنید.

الف) $P_1=1000 \text{ kPa}, \quad T_1=260 \text{ }^\circ\text{C}, \quad P_2=200 \text{ kPa}$

ب) $P_1=150 \text{ psia}, \quad T_1=500 \text{ }^\circ\text{F}, \quad P_2=30 \text{ psia}$

چون فرآیند آدیاباتی برگشت پذیر است پس آنترופی ثابت می‌باشد.



$T = 533.15 \text{ K}(260 \text{ }^\circ\text{C})$
 $P_1 = 1000 \text{ kPa}$
 $H_1 = 2965.2 \text{ kJ kg}^{-1}$
 $S_1 = 6.9680 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

الف) برای حالت اولیه (بخار فوق گرم) از جدول مربوطه خواص را بدست می آوریم:

$$P_2 = 200 \text{ kPa}$$

$$S_2 = S_1 = 6.9680 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

الف) چون فرآیند آنتروپی ثابت است پس آنتروپی حالت ثانویه برابر آنتروپی حالت اولیه است و داریم:

با استفاده از جدول اشباع و داده‌های مربوط به فشار و آنتروپی درمی‌یابیم که آنتروپی بین آنتروپی‌های مایع اشباع و بخار اشباع در فشار 200 kPa می‌باشد. پس حالت دوفازی است.

$$S = (1 - x^v)S^l + x^v S^v$$

$$6.9680 = 1.5301(1 - x^v) + 7.1268x^v \quad \longrightarrow \quad x^v = 0.9716$$

آنتالپی حالت ثانویه و تغییرات آنتالپی نیز به صورت زیر بدست می‌آیند:

$$H_2 = (0.0284)(504.7) + (0.9716)(2706.7) = 2644.2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 2644.2 - 2965.2 = -321.0 \text{ kJ kg}^{-1}$$

ب) حل این قسمت به عنوان تمرین.

$$\begin{aligned} P &= P_c P_r & T &= T_c T_r \\ dP &= P_c dP_r & dT &= T_c dT_r \end{aligned}$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad \longrightarrow \quad \frac{H^R}{RT_c} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad \longrightarrow \quad \frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r}$$

$$Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r}\right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r}$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = \underbrace{-T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}}_{\frac{(H^R)^0}{RT_c}} - \underbrace{\omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}}_{\frac{(H^R)^1}{RT_c}} \longrightarrow \frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c}$$

با در نظر گرفتن علامت منفی

$$\frac{S^R}{R} = \underbrace{-\int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^0 - 1 \right] \frac{dP_r}{P_r}}_{\frac{(S^R)^0}{R}} - \underbrace{\omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r}\right)_{P_r} + Z^1 \right] \frac{dP_r}{P_r}}_{\frac{(S^R)^1}{R}} \longrightarrow \frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R}$$

با در نظر گرفتن علامت منفی

Table E.5 Values of $(H^R)^0/RT_c$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-6.045	-6.043	-6.040	-6.034	-6.022	-6.011	-5.999	-5.987
0.35	-5.906	-5.904	-5.901	-5.895	-5.882	-5.870	-5.858	-5.845
0.40	-5.763	-5.761	-5.757	-5.751	-5.738	-5.726	-5.713	-5.700
0.45	-5.615	-5.612	-5.609	-5.603	-5.590	-5.577	-5.564	-5.551
0.50	-5.465	-5.463	-5.459	-5.453	-5.440	-5.427	-5.414	-5.401
0.55	-0.032	-5.312	-5.309	-5.303	-5.290	-5.278	-5.265	-5.252
0.60	-0.027	-5.162	-5.159	-5.153	-5.141	-5.129	-5.116	-5.104
0.65	-0.023	-0.118	-5.008	-5.002	-4.991	-4.980	-4.968	-4.956
0.70	-0.020	-0.101	-0.213	-4.848	-4.838	-4.828	-4.818	-4.808
0.75	-0.017	-0.088	-0.183	-4.687	-4.679	-4.672	-4.664	-4.655

Table E.9 Values of $(S^R)^0/R$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-11.614	-10.008	-9.319	-8.635	-7.961	-7.574	-7.304	-7.099
0.35	-11.185	-9.579	-8.890	-8.205	-7.529	-7.140	-6.869	-6.663
0.40	-10.802	-9.196	-8.506	-7.821	-7.144	-6.755	-6.483	-6.275
0.45	-10.453	-8.847	-8.157	-7.472	-6.794	-6.404	-6.132	-5.924
0.50	-10.137	-8.531	-7.841	-7.156	-6.479	-6.089	-5.816	-5.608
0.55	-0.038	-8.245	-7.555	-6.870	-6.193	-5.803	-5.531	-5.324
0.60	-0.029	-7.983	-7.294	-6.610	-5.933	-5.544	-5.273	-5.066
0.65	-0.023	-0.122	-7.052	-6.368	-5.694	-5.306	-5.036	-4.830
0.70	-0.018	-0.096	-0.206	-6.140	-5.467	-5.082	-4.814	-4.610
0.75	-0.015	-0.078	-0.164	-5.917	-5.248	-4.866	-4.600	-4.399

Table E.6 Values of $(H^R)^1/RT_c$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-11.098	-11.096	-11.095	-11.091	-11.083	-11.076	-11.069	-11.062
0.35	-10.656	-10.655	-10.654	-10.653	-10.650	-10.646	-10.643	-10.640
0.40	-10.121	-10.121	-10.121	-10.120	-10.121	-10.121	-10.121	-10.121
0.45	-9.515	-9.515	-9.516	-9.517	-9.519	-9.521	-9.523	-9.525
0.50	-8.868	-8.869	-8.870	-8.872	-8.876	-8.880	-8.884	-8.888
0.55	-0.080	-8.211	-8.212	-8.215	-8.221	-8.226	-8.232	-8.238
0.60	-0.059	-7.568	-7.570	-7.573	-7.579	-7.585	-7.591	-7.596
0.65	-0.045	-0.247	-6.949	-6.952	-6.959	-6.966	-6.973	-6.980
0.70	-0.034	-0.185	-0.415	-6.360	-6.367	-6.373	-6.381	-6.388
0.75	-0.027	-0.142	-0.306	-5.796	-5.802	-5.809	-5.816	-5.824

Table E.10 Values of $(S^R)^1/R$

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	-16.782	-16.774	-16.764	-16.744	-16.705	-16.665	-16.626	-16.586
0.35	-15.413	-15.408	-15.401	-15.387	-15.359	-15.333	-15.305	-15.278
0.40	-13.990	-13.986	-13.981	-13.972	-13.953	-13.934	-13.915	-13.896
0.45	-12.564	-12.561	-12.558	-12.551	-12.537	-12.523	-12.509	-12.496
0.50	-11.202	-11.200	-11.197	-11.092	-11.082	-11.172	-11.162	-11.153
0.55	-0.115	-9.948	-9.946	-9.942	-9.935	-9.928	-9.921	-9.914
0.60	-0.078	-8.828	-8.826	-8.823	-8.817	-8.811	-8.806	-8.799
0.65	-0.055	-0.309	-7.832	-7.829	-7.824	-7.819	-7.815	-7.510
0.70	-0.040	-0.216	-0.491	-6.951	-6.945	-6.941	-6.937	-6.933
0.75	-0.029	-0.156	-0.340	-6.173	-6.167	-6.162	-6.158	-6.155