



فراخوان مقاله و ثبت نام ششمین همایش علمی

# مهندسی فرآیند، پالایش و پتروشیمی

Process, Oil, Gas, Refining and Petrochemical Engineering

## www.Processconf.ir

Processconf@yahoo.com

همراه با ارائه مدرک بین المللی

تهران، ۶ خرداد ۱۳۹۵

تلفن دبیرخانه: ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

فکس دبیرخانه: ۸۸۶۷۱۶۸۰ - ۰۲۱

همراه: ۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴

مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا  
محل برگزاری: تهران، مرکز همایشهای صداوسیما

- برخی از محورهای همایش
- با توجه به تخصصی بودن همایش، هر آنچه که به عنوان همایش مرتبط میشود
  - را میتوان از محورهای آن دانست. مواردی همچون:
  - \* مهندسی مخازن هیدروکربوری و حفاری
  - \* بهینه سازی فرآیندهای صنایع شیمیایی، پالایشی، پتروشیمی و ...
  - \* انرژی و محیط زیست
  - \* پالایش آب، پساب، پسماند و هوا
  - \* ضایعات و استفاده مجدد (بازیافت)
  - \* طراحی / ساخت / انتقال / نصب و بهره برداری از تجهیزات
  - \* مدلینگ و شبیه سازی به کمک نرم افزار
  - \* مانیتورینگ و کنترل پدیده ها
  - \* رسوب، ساییدگی، زنگ زدگی و خوردگی
  - \* بکارگیری فناوریهای نوین و نانو فناوری
  - \* سنتیک، ترمودینامیک و پدیده های انتقال جرم و حرارت
  - \* اقتصاد و سیاست مهندسی
  - \* ایمنی، بازرسی، بهداشت، تعمیر و نگهداری
  - \* پایش و جلوگیری از خوردگی، ساییدگی و رسوبگذاری
  - \* بومی سازی و ارتقای دانش
  - \* نانو تکنولوژی و فناوریهای نوین
  - \* و ...

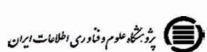
برخی از علوم و صنایع مخاطب:  
مهندسی شیمی، مکانیک، نفت مواد و متالوژی  
انرژی، معدن و ...

به تمامی شرکت کنندگان در همایش گواهی های زیر اعطا میگردد  
• گواهی پذیرش مقاله (در صورت داشتن مقاله پذیرش شده) توسط دبیرخانه همایش  
• گواهی طی دوره توسط موسسه بین المللی IQS انگلستان

نکات مهم:

- ۱- اشتراک رایگان سه نشریه: نفت و انرژی، چیلر و برج خنک کن، مبدل گرمایی ویژه شرکت کنندگان در همایش
- ۲- چاپ قطعی ده مقاله برتر همایش در نشریات ردیف بالا
- ۳- انتشار مقالات در وب سایت همایش، سیویلیکا؛ ایران داک، وب سایت همایش و ...
- ۴- انتشار مقالات برگزیده در برخی از نشریات علمی پس از داوری مجدد توسط نشریه

Process  
OIL & GAS  
Mechanic  
Methalurgy  
HSE  
Chemistry  
Petrochemy  
Refining



مقالات دوره های گذشته را به صورت رایگان از وب سایت همایش [www.Processconf.ir](http://www.Processconf.ir) دانلود نمایید.

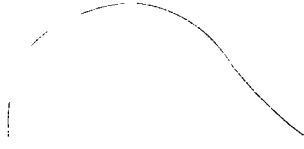
برای دریافت اطلاعات همایش بر روی تلفن همراه خود، عدد ۳۰۰ را به شماره ۰۲۷۰۰۴۷۰۰۰ پیامک نمایید.

همراه با ارائه مدرک بین المللی

پارسه ماهان سنجش

www.arshd87.blogfa.com

09195367497



# ترمودینامیک

مجموعه مهندسی شیمی

دکتر رضا طاهری

مؤسسه آموزش عالی آزاد پارسه

پارسه

پارسه ماهان سنجش

[www.arshd87.blogfa.com](http://www.arshd87.blogfa.com)

09195367497

### فصل اول مفاهیم اساسی ترمودینامیک

۷	سیستم
۸	انرژی
۱۰	معرفی چند مفهوم ترمودینامیکی
۱۱	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اول
۱۳	پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اول

### فصل دوم قانون اول ترمودینامیک

۱۴	قانون اول برای سیستم بسته
۱۵	قانون اول برای فرایندهای جاری
۱۷	فرایندهای برگشت‌پذیر
۱۸	ظرفیت گرمایی
۱۹	گاز آرمانی
۲۴	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دوم
۳۲	پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دوم

### فصل سوم خواص حجمی سیالات خالص، گازهای ایده‌آل و حقیقی

۴۱	تعادل فاز، گاز - مایع - جامد
۴۶	معادله ویریا
۴۸	اصل حالات متناظر دو پارامتری
۵۰	حجم کاهیده و دمای بویل
۵۱	معادلات حالت درجه سوم
۵۲	معادلات تعمیم یافته برای گازها
۵۳	اصل حالات متناظر سه پارامتری
۵۵	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل سوم
۶۱	پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل سوم

### فصل چهارم قانون دوم ترمودینامیک

۶۷	موتور حرارتی
۶۸	ماشین کارنو

۶۹.....	09195367497.....	یخچال
۷۱.....	.....	بیان قانون دوم ترمودینامیک
۷۱.....	.....	نابرابری کلازیوس
۷۴.....	.....	روابط ترمودینامیکی بین آنتروپی، آنتالپی و انرژی داخلی
۷۵.....	.....	آنتروپی از دیدگاه میکروسکوپی
۷۷.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل چهارم
۸۷.....	.....	پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل چهارم

### فصل پنجم ترمودینامیک فرآیندهای جریانی

۹۶.....	.....	جریان در لوله‌ها
۹۷.....	.....	شیپوره‌ها
۹۸.....	.....	کمپرسورها
۱۰۰.....	.....	پمپ‌ها
۱۰۰.....	.....	توربین‌ها
۱۰۵.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پنجم
۱۰۷.....	.....	پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پنجم

### فصل ششم بازگشت‌ناپذیری و قابلیت کاردهی

۱۰۹.....	.....	کار برگشت‌پذیر
۱۱۶.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل ششم
۱۱۷.....	.....	پاسخ تست‌ها

### فصل هفتم سیکل‌های توان و تبرید

۱۱۹.....	.....	نیروگاه بخار
۱۲۰.....	.....	سیکل کارنو
۱۳۲.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هفتم
۱۳۷.....	.....	پاسخ تست‌ها

### فصل هشتم خواص ترمودینامیکی سیالات

۱۴۰.....	.....	روابط میان خواص ترمودینامیکی
۱۴۵.....	.....	برخی از روابط ترمودینامیکی مربوط به حرارت مخصوص
۱۴۹.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هشتم
۱۵۱.....	.....	پاسخ تست‌ها

### فصل نهم خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن

۱۵۳.....	.....	رابطه خواص برای سیستم‌های با ترکیب متغیر
۱۵۶.....	.....	فوگاسیته و ضریب فوگاسیته
۱۶۱.....	.....	تغییرات خاصیت در اثر اختلاط
۱۶۳.....	.....	خواص افزونی
۱۶۵.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل نهم
۱۷۰.....	.....	پاسخ تست‌ها

### فصل دهم تعادل فازها

۱۷۵.....	.....	تعادل
۱۷۹.....	.....	محاسبات VLE
۱۸۴.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دهم
۱۹۰.....	.....	پاسخ تست‌ها

### فصل یازدهم تعادل واکنش‌های شیمیایی

۱۹۵.....	.....	مختصه واکنش
۱۹۸.....	.....	روابط بین ثابت‌های تعادل و ترکیب نسبی
۲۰۲.....	.....	تست‌های طبقه‌بندی شده فصل یازدهم
۲۰۴.....	.....	پاسخ تست‌ها

## فصل اول

### مفاهیم اساسی ترمودینامیک

#### مقدمه

علم ترمودینامیک به بررسی تبدیل انرژی از صورتی به صورت دیگر پرداخته و به خواص متنوع مواد و تغییرات این خواص به سبب انتقال انرژی می‌پردازد. علم ترمودینامیک، بر اساس مشاهدات تجربی بیان شده است. نتایج این مشاهدات به صورت تعدادی قانون اولیه بیان شده است که امروزه به‌طور وسیعی توسط دانشمندان رشته‌های مختلف استفاده می‌شود.

کاربرد ترمودینامیک در مهندسی شیمی می‌تواند شامل تعیین گرما و کار لازم برای بسیاری از فرایندهای فیزیکی و شیمیایی، تعیین شرایط تعادل واکنش‌های شیمیایی و انتقال اجزای شیمیایی بین فازها، به‌دست آوردن حداکثر تبدیل و توزیع محصولات در حالت تعادل برای واکنش‌های شیمیایی و ... باشد.

علیرغم کاربردهای وسیع، چون ترمودینامیک قادر به محاسبه آثار مقاومت‌هایی مثل اصطکاک و ... فرآیندها نمی‌باشد، بنابراین به تنهایی برای محاسبه شدت و سرعت فرآیندها کافی نیست. شدت یک فرآیند تابعی از نیروی محرکه و مقاومت است. هم‌چنین ترمودینامیک هیچ اطلاعی از مکانیسم فرایندهای فیزیکی و شیمیایی نمی‌دهد.

#### سیستم

سیستم، در حالت کلی، جرم یا ناحیه خاصی را گویند که برای مطالعه انتخاب می‌شود. هر چیز خارج از سیستم را محیط گوئیم. سیستم به‌وسیله مرزهای آن (که می‌تواند ثابت یا متحرک باشند) از محیط، جدا می‌گردد. باید توجه داشت که این مرزها بین سیستم و محیط اطراف مشترک می‌باشد. به بیان ریاضی، ضخامت این مرز صفر است. سیستم می‌تواند به صورت بسته، باز و یا عایق شده (Isolated) در نظر گرفته شود.

**نکته:** انرژی داخلی گازهای چند اتمی شامل انرژی جنبشی انتقالی، دورانی و ارتعاشی ملکولها و انرژی پتانسیل برهم کنش آن‌هاست. اما در گازهای تک اتمی تنها انرژی جنبشی انتقالی و انرژی پتانسیل برهم کنش ملکولها مطرح است.

**نکته:** انرژی به دو صورت می‌تواند به یک سیستم منتقل شود (گرما و کار)، هم‌چنین انرژی منتقل شده به سیستم می‌تواند به سه

$$\text{شکل در آن ذخیره گردد: جنبشی، پتانسیل و داخلی} \left( E = \frac{1}{2}mV^2 + mgZ + U \right)$$

در سیستم‌های باز که مبادله جرم هم امکان‌پذیر است، انرژی می‌تواند توسط جرم انتقالی نیز مبادله شود این انرژی در حقیقت همان انرژی ذخیره شده در جرم انتقالی است که هنگام مبادله جرم به همراه آن منتقل می‌شود.

**دما و اندازه‌گیری آن:** دما به عنوان نیروی محرکه برای انتقال انرژی گرمایی است. معمول‌ترین روش اندازه‌گیری دما استفاده از دماسنج مایع در شیشه است که تابع انبساط سیالات بر اثر گرم شدن می‌باشد. در دستگاه SI واحد دما، کلون است که بر مبنای گاز آرمانی به عنوان سیال دماسنج می‌باشد. روابط بین مقیاس‌های مختلف دما در زیر آمده است:

$$T(^{\circ}\text{C}) = T(^{\circ}\text{K}) - 273.15 \quad T(^{\circ}\text{R}) = 1.8T(^{\circ}\text{K})$$

$$T(^{\circ}\text{F}) = T(^{\circ}\text{R}) - 459.67 \quad T(^{\circ}\text{F}) = 1.8T(^{\circ}\text{C}) + 32$$

یکی از مشاهدات، درباره دما این است که هرگاه دو جسم با جسم سومی هم‌دما باشند، آن دو جسم نیز با هم هم‌دما هستند. این مطلب کاملاً بدیهی به نظر می‌رسد. اما چون از قوانین دیگر نتیجه‌گیری نمی‌شود، آن را به‌عنوان یک اصل مستقل، تحت نام قانون صفرم ترمودینامیک بیان می‌کنند.

**نکته:** قانون صفرم، اساس اندازه‌گیری دما در ترمودینامیک است.

## معرفی چند مفهوم ترمودینامیکی

**الف خاصیت:** هر گونه مشخصه قابل مشاهده یا قابل اندازه‌گیری یک سیستم را خاصیت آن گوئیم. مثلاً برای یک سیستم ترمودینامیکی  $P$ ،  $T$ ، چگالی و ... خاصیت‌های آن محسوب می‌شوند. در ترمودینامیک با دو گونه خاصیت سروکار داریم:

۱- خاصیت غیر متمرکز یا مقداری (Extensive): بستگی به مقدار ماده دارد مانند حجم، جرم، انرژی داخلی، آنتالپی و ...

۲- خاصیت متمرکز یا شدتی (Intensive): مستقل از ماده می‌باشد مانند دما، فشار، حجم ویژه، انرژی داخلی ویژه و ...

**ب) توابع حالت (توابع نقطه‌ای):** کمیت‌هایی هستند که بستگی به تاریخچه قبلی مواد یا مسیر طی شده در رسیدن به یک حالت معین نداشته و تنها تابع شرایط موجود می‌باشند. دما، فشار، انرژی داخلی و ... از توابع حالت می‌باشند.

**ج) توابع مسیر (Path functions):** کمیت‌هایی که علاوه بر حالات انتهایی به مسیر طی شده در فرآیند نیز بستگی دارند. مانند کار و گرما.

**نکته ۱:** تابع حالت معرف یک خاصیت سیستم است و مقدار آن روی نمودار ترمودینامیکی همیشه به صورت یک نقطه قابل نمایش است. اما کار و حرارت توسط یک سطح نشان داده می‌شوند.

**نکته ۲:** توابع حالت، دیفرانسیل‌های دقیق یا کامل هستند و دیفرانسیل آن‌ها به عنوان یک تغییر خیلی جزئی در خاصیت تعبیر می‌شود. کار و حرارت دیفرانسیل‌های غیر دقیق هستند. یعنی دیفرانسیل آن‌ها نشان‌گر تغییرات نیست، بلکه به عنوان مقدار بسیار کوچکی از کار و گرما بیان می‌شوند.

**نکته ۳:** توابع حالت، همواره دارای مقدار هستند، اما کار و حرارت، تنها در انجام فرآیندها ممکن است ظاهر شوند.

**نکته ۴:** تغییر توابع حالت، در هر فرآیند سیکی، همواره صفر است.

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اول»

۱ - کدام یک از جملات زیر کاملاً صحیح است؟

- (۱) با استفاده از ترمودینامیک می‌توان مقدار کار و سرعت انتقال حرارت را در فرآیندهای مختلف تعیین نمود.  
 (۲) با استفاده از ترمودینامیک می‌توان سرعت انتقال اجزای مختلف شیمیایی بین فاز را تعیین نمود.  
 (۳) با استفاده از ترمودینامیک می‌توان مقدار حرارت واکنش‌ها و وضعیت تعادل فازها را تعیین نمود.  
 (۴) با استفاده از ترمودینامیک می‌توان مقدار حرارت واکنش‌ها و مکانیسم انجام آن‌ها را پیش‌بینی نمود.

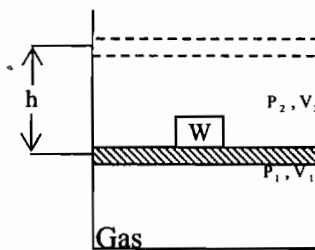
۲ - سیستم بسته عبارت است از:

- (۱) مقداری ماده با جرم و حدود مشخص.  
 (۲) مقداری ماده که ضمن تحول از سیستم خارج می‌شود.  
 (۳) مقداری ماده که ضمن تحول به داخل سیستم وارد می‌شود.  
 (۴) فضای مشخصی که مقدار ماده موجود در آن متغیر باشد.

۳ - اصل صفرم ترمودینامیک:

- (۱) اصل تبدیل جرم و انرژی به یکدیگر است.  
 (۲) مربوط به کار برگشت‌پذیر است.  
 (۳) مربوط به تعادل حرارتی است.  
 (۴) چنین قانونی در ترمودینامیک وجود ندارد.

۴ - پیستونی مطابق شکل داریم. وقتی وزنه  $W$  را برداریم، درکل چند نوع کار داریم؟



- (۱) نوع کار که کار بر علیه فشار از همه مهم‌تر است.  
 (۲) کار مفید داریم.  
 (۳) نوع کار غیرمفید داریم و کار مفید نداریم.  
 (۴) هیچ کدام

۵ - شخصی در اتاق گرمی نشسته و  $\frac{1}{2}$  پوند پنیر می‌خورد (انرژی حاصله حدود 4000kj است). فرض کنید که این انرژی در بدن ذخیره نشود. جرم آبی که باید به صورت عرق خارج شود تا این که دمای اصلی بدن او حفظ شود، چند کیلوگرم است؟

$$\left( \Delta H_{\text{vap}} = 44 \frac{\text{kJ}}{\text{grmol}} \right)$$

0.5 (۴)

0.6 (۳)

1.6 (۲)

1.9 (۱)

۶ - تغییر انرژی یک پوند جرم آب برای کدام یک از موارد ذیل بیش تر است؟

$$g_c = 32.174 \frac{\text{lb}_m \cdot \text{ft}}{\text{lb}_f \cdot \text{sec}} \quad , \quad (C_p)_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m \cdot ^\circ\text{F}} \quad , \quad 1\text{Btu} = 778 \text{ft} \cdot \text{lb}_f$$

(الف) افزایش ارتفاع به اندازه 100 فوت

(ب) افزایش سرعت از صفر به 100 فوت بر ثانیه

(ج) افزایش درجه حرارت به اندازه 10 درجه فارنهایت

(۴) همه باهم برابرند

(۳) ج

(۲) ب

(۱) الف



۷- کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی باشد؟

- (۱) انرژی داخلی و آنتالپی خواص ترمودینامیکی سیستم هستند ولی کار و انرژی گرمایی خواص سیستم نمی باشند.  
(۲) انرژی مولی آزاد گیبس از خواص شدتی (Intensive) سیستم محسوب می شود.  
(۳) کار و انرژی گرمایی از عوامل تبادل انرژی بین سیستم و محیط اطراف می باشند و آنتروپی از خواص ترمودینامیکی سیستم محسوب می گردد.  
(۴) هیچ کدام

۸- یک سیستم ترمودینامیکی را ایزوله (Isolated) گویند اگر ..... در آن وجود نداشته باشد:

- (۱) تغییر دما و فشار (۲) تغییر انرژی و آنتروپی (۳) مبادله جرم و انرژی (۴) تغییر حجم

۹- در یک فنر رابطه میان نیروی وارده (F نیوتن N) و جابه جایی نوک فنر X (بر حسب cm) به صورت زیر است:

$$F = 93X - 3X^2$$

اگر فنر به اندازه  $1.5 \text{ cm}$  کشیده شود، تقریباً چند N.cm کار مورد نیاز است؟

- (۱) -1000 (۲) -100 (۳) -10 (۴) -1

۱۰- آب از بالای سدی به ارتفاع 30 متر توربینی را به گردش درمی آورد. تبدیل انرژی پتانسیل آب به انرژی الکتریکی 90% و

اتلاف انرژی در هنگام انتقال برابر 15% می باشد. چند تن آب در ساعت لازم است تا یک لامپ 150 وات را روشن نگه دارد؟

- (۱) 0.5 (۲) 2.4 (۳) 4.45 (۴) 5.2

## « پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل اول »

۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

وقتی وزنه  $W$  را برداریم، کار مفید نداریم ولی سه نوع کار غیرمفید داریم:

الف) کاری که صرف غلبه بر وزن پیستون می‌شود.

ب) کاری که صرف غلبه بر اصطکاک بین سیلندر و پیستون می‌شود.

ج) کاری که علیه فشار هوا انجام می‌شود.

۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$n = \frac{Q}{\Delta H_{\text{vap}}} = \frac{4000}{44} = 90.9 \text{ g mol Water}$$

$$m = 90.9 \times 18 \times 10^{-3} = 1.63 \text{ kg Water}$$

۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\Delta E_p = m \frac{g}{g_c} \Delta Z = 100 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f \quad (\text{الف})$$

$$\Delta E_k = \frac{1}{2g_c} mV^2 = \frac{1}{2 \times 32.174} \times (100)^2 = 155.4 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f \quad (\text{ب})$$

$$\Delta H = mC_p \Delta T = 1 \times 778 \times 10 = 7780 \text{ ft} \cdot \text{lb}_f \quad (\text{ج})$$

۷ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

توجه کنید که انرژی داخلی و آنتالپی مخصوص تابع حالت و خاصیت ترمودینامیکی می‌باشند. انرژی داخلی و آنتالپی کل تابع حالت و خاصیت ترمودینامیکی نیستند.

۸ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۹ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$W = \int F \cdot dX = \int_0^{1.5} (93X - 3X^2) dX = \left[ \frac{93}{2} X^2 - X^3 \right]_0^{1.5} = 101.25 \text{ (N} \cdot \text{cm)}$$

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\dot{W}_{\text{آب}} = \frac{176.47}{0.9} = 196.08 \frac{\text{J}}{\text{sec}} \quad \text{و} \quad \dot{W}_{\text{آب}} \times 0.9 = \dot{W}_{\text{الکتریکی}} \times 0.85 = \dot{W}_{\text{لامپ}} \times 0.85 = \dot{W}_{\text{لامپ}} = 150 \frac{\text{J}}{\text{sec}}$$

$$\dot{W}_{\text{الکتریکی}} = \frac{150}{0.85} = 176.47 \frac{\text{J}}{\text{sec}}$$

$$\dot{W}_{\text{آب}} = 196.08 = \dot{m}gh \Rightarrow \dot{m} = 0.66 \frac{\text{kg}}{\text{sec}} = 2.4 \frac{\text{ton}}{\text{hr}}$$

## فصل دوم

### قانون اول ترمودینامیک

#### بیان قانون اول ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک را می‌توان به طرق مختلف بیان کرد که یکی از آن‌ها بدین صورت است: مقدار کل انرژی جهان ثابت است و وقتی شکلی از انرژی ناپدید می‌شود، هم‌زمان در شکل‌های دیگر پدیدار می‌گردد. مطلبی که باید بدان اشاره کرد. این است که قانون اول ترمودینامیک برخلاف آنچه که معمول است، در مورد سیستم و محیط اطراف آن که با یکدیگر در نظر گرفته می‌شوند، به کار می‌رود. بیان ریاضی این قانون را در حالت کلی می‌توان چنین نوشت:

$$\Delta E_{\text{sys}} + \Delta E_{\text{surr}} = 0 \quad (2-1)$$

برای فرایندهای سیکلی قانون اول ترمودینامیک چنین بیان می‌شود:

درفرایندهای سیکلی، جمع جبری کار با جمع جبری گرما برابر است. در این حالت داریم:

$$\oint dQ = \oint dW \quad (\text{انتگرال کمیت طی فرایند سیکلی است.}) \quad (2-2)$$

در رابطه (2-1) با صرف نظر از انرژی جنبشی و پتانسیل سیستم، می‌توان قانون اول ترمودینامیک را به صورت زیر نوشت:

$$\Delta U_{\text{sys}} + \Delta U_{\text{surr}} = 0 \quad (2-3)$$

#### قانون اول برای تغییر حالت یک سیستم بسته

برای یک سیستم بسته، تغییرات انرژی سیستم معادل انرژی مبادله شده بین سیستم و محیط (به دو صورت گرما و کار) خواهد بود و خواهیم داشت:

$$m(\Delta u) + \frac{1}{2}m(\Delta V^2) + mg(\Delta Z) = Q - W \quad (2-4)$$

که در رابطه فوق علامت  $Q$  و  $W$  طبق قرارداد قبلی است و  $Z$  ارتفاع،  $V$  سرعت،  $m$  جرم و  $u$  انرژی داخلی ویژه سیستم است. هرگاه بتوان از تغییرات انرژی پتانسیل و جنبشی در برابر  $m(\Delta u)$  صرف نظر کرد (که در اغلب فرایندهای مورد نظر مهندسی شیمی، امکان پذیر است)، معادله (2-4) در شکل دیفرانسیلی آن به صورت زیر در می‌آید:

$$\Delta(\mu) = Q - W \quad (2-5)$$

**آنتالپی:** یک خاصیت ترمودینامیکی مفید و مهم و یک تابع حالت است که چنین تعریف می‌شود:

$$H=U+PV \quad (2-6)$$

نکته: هر ترکیبی از توابع حالت، خود یک تابع حالت است.

## قانون اول برای فرآیندهای جاری

معادله (۲-۳) برای سیستم‌های بسته به دست آمده که در آن‌ها تنها، انرژی با محیط مبادله می‌شود. با شروع از شکل اساسی بیان قانون اول می‌توان معادله موازنه انرژی را برای فرآیندهای جاری که در آن‌ها موازنه جرم و انرژی با هم نقش دارند به دست آورد. برای این کار نکات زیر را باید مورد توجه قرار داد:

۱- در تحلیل این فرآیندها اغلب از مفهوم حجم کنترل (C.V.) یا سیستم باز استفاده می‌شود که در این جا این حجم کنترل ساکن فرض می‌شود.

۲- در این گونه سیستم‌ها، انتقال انرژی علاوه بر کار و گرما توسط جریان مواد نیز صورت می‌گیرد.

۳- انجام کار در این سیستم‌ها علاوه بر اشکال موجود در مورد سیستم‌های بسته (که در حالت کلی، آن‌ها را با  $W_{c.v}$  نشان می‌دهیم)، توسط جریان سیال نیز صورت می‌گیرد. نوع اخیر را کار جریان می‌نامیم. برای یک سیال با حجم ویژه  $V$  و جرم  $m$  که از سطح مقطع  $A$  با فشار  $P$  عبور می‌نماید، مقدار این کار چنین ارزیابی می‌شود:

$$W = (PA) \left( \frac{mV}{A} \right) = m(PV) \quad (2-7)$$

۴- کار جریان، تنها در ورودی‌ها و خروجی‌های یک حجم کنترل ارزیابی می‌گردد و در نوشتن معادلات انرژی، با انرژی

داخلی جریان جمع می‌شود و این دو با هم به شکل آنتالپی ظاهر می‌گردند. ( $H = U + PV$ )

با توجه به نکات فوق اکنون، معادله انرژی را برای دو نوع فرآیند زیر بررسی می‌کنیم:

**الف) فرآیند حالت پایدار - جریان (SSSF):** در این فرآیندها شرایط در تمام نقاط، نسبت به زمان ثابت است. بنابراین، معادله قانون اول چنین خواهد شد:

$$\dot{Q}_{c.v.} + \sum \dot{m}_i \left( h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) = \sum \dot{m}_e \left( h_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right) + \dot{W}_{c.v.} \quad (2-8)$$

معادله پیوستگی نیز به این شکل در خواهد آمد:

$$\sum \dot{m}_i = \sum \dot{m}_e \quad (2-9)$$

که زیروندهای  $i$  و  $e$  به ترتیب جریان‌های ورودی و خروجی را نشان می‌دهد.

اگر تنها یک جریان ورودی و یک جریان خروجی داشته باشیم، معادلات به شکل زیر ساده می‌شوند:

$$\dot{m}_e = \dot{m}_i \Rightarrow m_e = m_i = m \quad (2-10)$$

$$\dot{Q}_{c.v.} - \dot{W}_{c.v.} = m \left( \Delta h + \frac{\Delta V^2}{2} + g\Delta Z \right) \quad (2-11)$$

که  $\Delta$  بیان‌گر اختلاف خروجی با ورودی برای هر کمیت است.

**ب) فرآیند حالت یکنواخت - جریان یکنواخت (USUF):** فرض‌های اصلی در این فرآیندها عبارتند از:

۱- حالت جرم در حجم کنترل می‌تواند در طول زمان تغییر یابد. ولی در هر لحظه حالت در تمامی حجم کنترل به صورت یکنواخت می‌باشد.

۲- حالت جرم عبورکننده از هر ناحیه روی سطح کنترل، در طول زمان ثابت است اگرچه، ممکن است دبی جرمی نسبت به زمان تغییر کند.

یک مثال ساده از این نوع فرآیندها پرکردن یا تخلیه یک مخزن سربسته می‌باشد. معادلات موازنه جرم و انرژی برای این فرآیندها چنین هستند:

معادله پیوستگی:

$$(m_2 - m_1)_{c.v.} = \sum m_i - \sum m_e \quad (2-12)$$

معادله انرژی (قانون اول):

$$Q_{c.v.} + \sum m_i \left( h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) = \sum m_e \left( h_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right) + m_2 \left( u_2 + \frac{V_2^2}{2} + gZ_2 \right) - m_1 \left( u_1 + \frac{V_1^2}{2} + gZ_1 \right) + W_{c.v.} \quad (2-13)$$

مثال ۱) یک مخزن خالی و عایق از طریق یک شیر، متصل به خط لوله‌ای است که در آن جریانی از گاز ایده‌آل در دمای  $100^\circ\text{C}$  و فشار

1 MPa برقرار است. شیر را باز می‌کنیم تا گاز وارد مخزن شود و زمانی که فشار داخل مخزن به فشار خط لوله رسیده، شیر را

می‌بندیم. اگر برای این گاز  $C_p = 0.8 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$  و  $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.5$  فرض شود، دمای نهایی مخزن بر حسب  $^\circ\text{C}$  برابر خواهد بود

با:

186 (۴)

286 (۳)

250 (۲)

150 (۱)

حل: با انتخاب مخزن به عنوان حجم کنترل و صرف نظر از انرژی پتانسیل و جنبشی، قانون اول ترمودینامیک به صورت زیر در می‌آید:

$$Q = 0, W = 0, m_1 = 0, m_e = 0$$

$$m_1 h_1 = m_2 u_2 \rightarrow h_1 = u_2 \rightarrow u_1 + P_1 v_1 = u_2$$

$$u_2 - u_1 = RT_1 \rightarrow C_v (T_2 - T_1) = RT_1 \xrightarrow{C_v = \frac{R}{\gamma - 1}} T_2 = \gamma T_1$$

$$T_2 = 1.5 \times 373.15 = 559.73 \text{ } ^\circ\text{K} = 286.57 \text{ } ^\circ\text{C}$$

## تبادل

حالت تعادل، نشان‌گر شرایطی است که یک سیستم تحت آن شرایط تمایلی به تغییر در حالت ندارد. یعنی در حالت تعادل، تمامی نیروها در موازنه کامل هستند و هیچ نیروی محرکه‌ای وجود ندارد.

قوانین ترمودینامیکی برای تمامی حالت‌ها چه تعادلی و چه غیر تعادلی معتبر هستند. سیستم‌های تعادلی، یک دسته خواص ثابتی دارند که مستقل از زمان هستند و به آسانی در زمان‌ها و مکان‌های مختلف، تکرارپذیرند. به همین جهت، حالت‌های تعادلی اهمیت خاصی دارند.

## قانون فاز

تعداد متغیرهای مستقلی که باید به دلخواه، ثابت نگه داشته شوند تا حالت متمرکز یک سیستم معین گردد، درجه آزادی سیستم (F) نامیده می‌شود، که توسط قاعده معروف فازهای گیبس داده می‌شود. درجه آزادی یک سیستم بدون واکنش شیمیایی چنین به دست می‌آید:

$$F = 2 - \pi + N \quad (2-14)$$

در این رابطه  $\pi$  تعداد فازها و  $N$  تعداد مواد شیمیایی است.

حالت متمرکز یک سیستم در تعادل، زمانی برقرار می‌شود که دما، فشار و ترکیب تمام فازها ثابت بشوند. از این رو این کمیت‌ها به عنوان متغیرهای قاعده فاز در نظر گرفته می‌شوند.

نکته ۱: قانون فاز، تنها در حال تعادل صادق می‌باشد. وقتی  $F=0$  باشد، سیستم تغییر ناپذیر خوانده می‌شود و معادله (۲-۱۳) به

صورت  $\pi = 2 + N$  در می‌آید. این مقدار  $\pi$  حداکثر تعداد فازهایی است که می‌تواند برای سیستمی با  $N$  جزو شیمیایی، در حضور یکدیگر وجود داشته باشد. وقتی  $N=1$  باشد، این عدد برابر ۳ بوده و یک نقطه سه‌گانه خواهیم داشت.

نکته ۲: حداقل درجه آزادی برای هر سیستم صفر است.

نکته ۳: اجزای (جزوهای مولی، جرمی یا حجمی) مربوط به فازهای منفرد، از جمله متغیرهای قانون فاز هستند. اما اجزای مربوط به کل سیستم از متغیرهای قانون فاز محسوب نمی‌شوند.

## فرآیندهای برگشت پذیر (Reversible)

فرآیند برگشت پذیر، فرایندی است که قابل بازگشت بوده و به گونه‌ای انجام می‌گیرد که هیچ‌گونه تغییری در محیط، بر جای نمی‌گذارد. نکته ۱: یک فرآیند برگشت پذیر، همواره بدون اصطکاک است.

نکته ۲: فرآیندهای برگشت پذیر، حداکثر کار را تولید کرده، حداقل کار را مصرف می‌کنند و بنابراین بالاترین راندمان را دارند.

نکته ۳: یک واکنش شیمیایی را وقتی برگشت پذیر می‌گوییم که در هر مرحله با تغییر کوچکی در شرایط مؤثر واکنش، جهت انجام آن عکس شود.

نکته ۴: هیچ فرآیند حقیقی را نمی‌توان کاملاً برگشت پذیر خواند.

نکته ۵: عواملی از قبیل انتقال حرارت به دلیل اختلاف دمای معین، اختلاط دو ماده مختلف، انبساط آزاد (در خلأ) و احتراق و ... نمونه‌هایی از عوامل برگشت ناپذیری فرآیند هستند.

نکته ۶: در فرآیندهای برگشت پذیر، اختلاف بین نیروی محرکه و نیروی مقاوم بسیار ناچیز است، بنابراین در فرآیندهای برگشت پذیر انحراف از تعادل خیلی کم است (شبه تعادلی).

نکته ۷: فقط و فقط در فرآیندهای برگشت پذیر کار را می‌توان از رابطه زیر محاسبه کرد:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$

### قانون اول برای دو حالت خاص

قانون اول برای یک فرآیند ساکن برگشت پذیر مکانیکی (که در آن  $dW = PdV$  است) چنین بیان می شود:

$$dU = dQ - PdV \quad (2-15)$$

اگر این فرآیند در حجم ثابت صورت گیرد، خواهیم داشت:

$$dQ = dU \quad (V \text{ ثابت}) \Rightarrow Q = \Delta U \quad (2-16)$$

حال فرآیندی را در نظر می گیریم که در فشار ثابت رخ می دهد. از تعریف آنتالپی برای این فرآیند خواهیم داشت:

$$H = U + PV \Rightarrow dH = dU + P(dV) \quad (P \text{ ثابت})$$

با جاگذاری این معادله در (2-14) خواهیم داشت:

$$dQ = dH \Rightarrow Q = \Delta H \quad (2-17)$$

### ظرفیت گرمایی

مقدار گرمایی که برای ایجاد تغییر حالت مشخص در یک سیستم باید اضافه شود، بستگی به چگونگی انجام فرآیند دارد. تنها برای یک فرآیند برگشت پذیر با مسیر مشخص، ممکن است این مقدار گرما با یک خاصیت سیستم مرتبط شود.

الف) ظرفیت گرمایی در حجم ثابت ( $C_v$ )

$$C_v = \frac{1}{m} \left[ \frac{\delta Q}{\delta T} \right]_v = \frac{1}{m} \left[ \frac{\delta U}{\delta T} \right]_v = \left[ \frac{\delta u}{\delta T} \right]_v \quad (2-18)$$

بنابراین، برای هر فرآیند حجم ثابت (چه برگشت پذیر باشد چه نباشد) داریم؛  $dU = mC_v dT$ ، حال اگر این فرآیند حجم ثابت، برگشت پذیر نیز باشد، در این صورت از معادله (17 - 2) می توان نتیجه گرفت:

$$dQ = dU = mC_v dT$$

ب) ظرفیت گرمایی در فشار ثابت ( $C_p$ )

$$C_p = \frac{1}{m} \left[ \frac{\delta Q}{\delta T} \right]_p = \frac{1}{m} \left[ \frac{\delta H}{\delta T} \right]_p = \left[ \frac{\delta h}{\delta T} \right]_p \quad (2-19)$$

بنابراین، برای هر فرآیند فشار ثابت خواهیم داشت؛  $dH = mC_p dT$ ، اگر این فرآیند فشار ثابت، برگشت پذیر نیز باشد، در این صورت:

$$dQ = dH = mC_p dT$$

باید توجه داشت گرما، تنها در صورتی با ظرفیت گرمایی، در هر حالت، مرتبط می شود که فرآیند برگشت پذیر نیز باشد.

**مثال ۲)** گاز کاملی در فشار ثابت با 10kj گرما محترق می شود. اگر ظرفیت گرمایی فشار ثابت گاز  $20 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}}$  باشد، افزایش انرژی

داخلی گاز چند kj است؟  $\left( \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1.4 \right)$

8.42 (۴)

7.14 (۳)

6.25 (۲)

5.12 (۱)

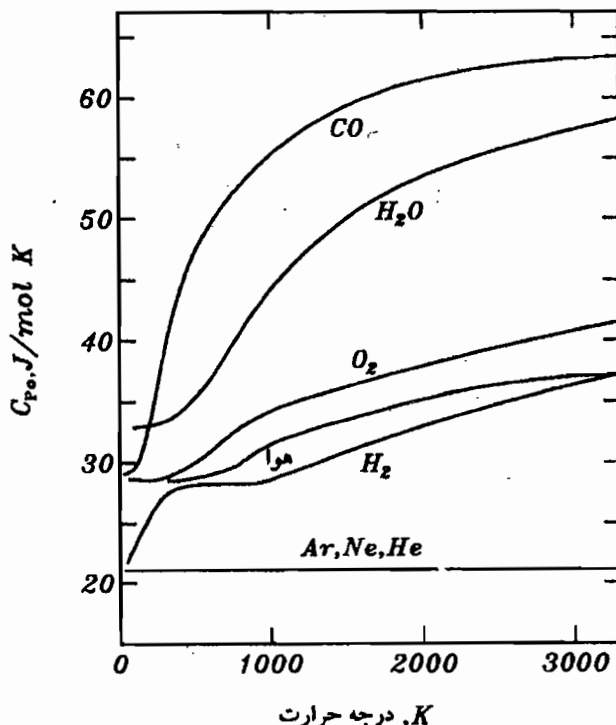
**حل:** چون فرآیند فشار ثابت است پس طبق رابطه (2-17):

$$Q = \Delta H = n.C_p.\Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{10}{20n} = \frac{1}{2n}$$

$$\Delta U = n.C_v.\Delta T \xrightarrow{c_v = \frac{c_p}{\gamma}} \Delta U = n \times \frac{20}{1.4} \times \frac{1}{2n} \rightarrow \Delta U = 7.14 \text{ kj}$$

نکته ۱: برای گازهای ایده‌ال، ژول نشان داد که انرژی داخلی، آنتالپی و ظرفیت گرمایی، فقط تابعی از دماست.

نکته ۲: برای گاز یک اتمی ( نظیر هلیم، آرگون و نیون) که از اتم‌های منفرد تشکیل می‌شود تغییرات ظرفیت گرمایی در محدوده وسیعی از درجه حرارت ناچیز است. برای یک گاز دو اتمی ( نظیر هیدروژن، اکسیژن) همان‌گونه که از شکل (۲-۱) مشخص است میزان ظرفیت گرمایی آن نسبت به درجه حرارت افزایش خواهد یافت. در یک گاز چند اتمی ( نظیر دی‌اکسیدکربن و آب) افزایش ظرفیت گرمایی نسبت به درجه حرارت بیشتر خواهد شد.



شکل (۲-۱): حرارت مخصوص فشار ثابت برای تعدادی از گازها در فشار صفر

نکته ۳: برای گازهای ایده‌ال:

$$C_p - C_v = R$$

(۲-۲۰)

### گاز ایده‌ال (آرمانی)

گاز ایده‌ال، گازی است که نیروهای بین ملکولی در آن بسیار ناچیز است. در گازهای حقیقی، این نیروها موجودند. ولی در حد هنگامی که فشار در دمای ثابت کاهش می‌یابد، حجم بی‌نهایت شده، ملکول‌ها از هم فاصله گرفته و نیروهای بین ملکولی به سمت صفر میل می‌کنند. برای گازهای آرمانی ضریب تراکم‌پذیری برابر یک بوده و داریم:

$$Z=1 \rightarrow P v = RT$$

(۲-۲۱)



### الف) فرایند حجم ثابت

در یک فرایند، حجم ثابت برای یک گاز آرمانی مقدار کار صفر بوده و از قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$Q = \Delta U = n \int C_v dT \quad (2-22)$$

چون در حجم ثابت، انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی یک گاز ایده‌آل، فقط تابعی از دماست رابطه‌ی اخیر بدون در نظر گرفتن نوع فرایندی که باعث ایجاد  $\Delta U$  می‌گردد، برای محاسبه انرژی داخلی استفاده می‌شود.

نکته حایز اهمیت، آن است که تساوی انرژی داخلی با  $Q$  فقط برای فرایند حجم ثابت خواهد بود. در غیر این صورت انرژی داخلی از فرمول داده شده، محاسبه شده ولی برابر  $Q$  نخواهد بود زیرا گرما نه تنها تابعی از دمای اولیه و دمای نهایی است بلکه به مسیر طی شده نیز بستگی دارد.

### ب) فرایند فشار ثابت

به دلیل آن که انرژی داخلی یک گاز آرمانی، فقط تابعی از دماست، آنتالپی و ظرفیت گرمایی در فشار ثابت نیز فقط تابعی از دما می‌باشند.

$$Q = \Delta H = n \int C_p dT \quad (2-23)$$

توجه شود که در فرایندهای فشار متغیر، تغییر آنتالپی دیگر برابر  $Q$  نخواهد بود. در یک فرایند فشار ثابت و برگشت پذیر کار برابر است با:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = P(V_2 - V_1) \quad (2-24)$$

### ج) فرایند هم‌دما

برای گاز ایده‌آل در یک فرایند هم‌دما می‌توان نوشت:

$$dU = nC_v dT = Q - W = 0 \rightarrow Q = W$$

اگر فرایند برگشت پذیر باشد:

$$Q = W = \int P dV = \int nRT \frac{dV}{V}$$

$$Q = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2-25)$$

$$Q = W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2-26)$$

### د) فرایند آدیباتیک

در یک فرایند آدیباتیک هیچ گرمایی بین سیستم و محیطش مبادله نمی‌شود.

برای فرایند آدیباتیک برگشت پذیر گاز ایده‌آل روابط زیر برقرار است:

$$\left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad (2-27)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (2-28)$$

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (PV^\gamma = \text{cte}) \quad (2-29)$$

کار فرایند آدیباتیک را می توان چنین محاسبه کرد:

$$W = -\Delta U = -nC_v \Delta T$$

با فرض  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$  و رابطه  $C_p - C_v = R$  برای یک گاز ایده آل می توان نوشت:

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (2-30)$$

$$C_p = \frac{R \gamma}{\gamma - 1} \quad (2-31)$$

با استفاده از روابط بالا، کار فرایند آدیباتیک را می توان محاسبه کرد:

$$W = \frac{n(RT_1 - RT_2)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (2-32)$$

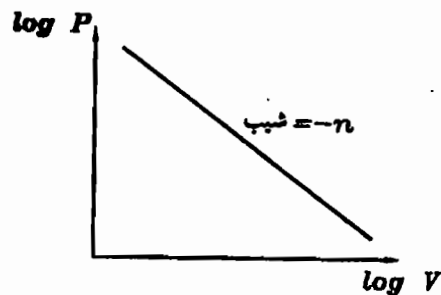
با استفاده از روابط (2-27)، (2-28) و (2-32) کار فرایند آدیباتیک را می توان چنین نیز نوشت:

$$W = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] = \frac{P_1 V_1}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \right] \quad (2-33)$$

فرایندهایی را که آدیباتیک بوده ولی برگشت پذیر نیستند، نمی توان توسط معادلات بالا توصیف کرد.

### ه) فرایند پلی تروپیک

وقتی یک گاز فرایند بازگشت پذیری را طی می کند که در آن انتقال حرارت داریم، غالباً فرایند به نحوی است که نمودار  $\log P$  بر حسب  $\log V$  به صورت خط مستقیم در می آید. برای چنین فرایندی  $PV^n = \text{cte}$  است. این فرایند را پلی تروپیک گویند.



$$P_1 V_1^n = P_2 V_2^n = PV^n = \text{cte} \quad (2-34)$$

برای فرایند پلی تروپیک گاز ایده آل می توان روابط زیر را نوشت:

$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^n \quad (\text{الف} - 35 - 2)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{n-1} \quad (\text{ب} - 35 - 2)$$

برای یک سیستم متشکل از گاز ایده آل می توان کار انجام شده در مرزهای متحرک در طی یک فرایند پلی تروپیک بازگشت پذیر را از روابط زیر محاسبه کرد:

$$W = \int P dV \quad , \quad PV^n = \text{cte}$$

$$W = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n - 1} = \frac{R(T_1 - T_2)}{n - 1} \quad (2-36)$$

رابطه فوق به ازای هر مقدار  $n$  بجز  $n = 1$  صادق است. مقادیر  $n$  برای بعضی فرایندهای هم خانواده به شرح زیر است:

$n = 0$ : فرایند فشار - ثابت

$n = 1$ : فرایند دما - ثابت

$n = \gamma$ : فرایند آنتروپی - ثابت

$n = \infty$ : فرایند حجم - ثابت

**مثال (۳)** سیلندری که با یک پیستون جفت شده است، حاوی گاز نیتروژن در  $100\text{KPa}$  و  $300\text{K}$  و حجم  $0.25\text{m}^3$  است. گاز به

آرامی بر اساس  $PV^{1.1} = \text{cte}$  فشرده می شود تا دمای آن به  $350\text{K}$  برسد. فشار نهایی و مقدار کار مصرف شده بر حسب

KPa و kJ به ترتیب برابر است با :

220.9 , 545 (۴)

41.6 , 545 (۳)

220.9 , 54.4 (۲)

22.09 , 54.4 (۱)

**حل:** در فشارهای داده شده می توان گاز را ایده آل فرض نمود. بنابراین، خواهیم داشت:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1} \rightarrow \frac{350}{300} = \left(\frac{0.25}{V_2}\right)^{0.1} \rightarrow V_2 = 0.0535\text{m}^3$$

$$\rightarrow P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right) \left(\frac{T_2}{T_1}\right) \rightarrow P_2 = 545.2\text{KPa}$$

$$W = \int P dV = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} = \frac{(545.2 \times 0.0535) - (100 \times 0.25)}{1-1.1} = -41.66\text{kJ}$$

گزینه (۳) صحیح است.

**مثال (۴)** در یک تانک به حجم  $40$  لیتر نیتروژن فشرده شده در فشار  $5\text{ bar}$  و دمای  $30^\circ\text{C}$  موجود است. ماکزیمم کار تولید شده در اثر

انبساط گاز به فشار نهایی  $1\text{bar}$  در شرایط آدیاباتیک بر حسب kJ برابر است با :

18.5 (۴)

24.7 (۳)

185 (۲)

1.85 (۱)

**حل:** برای فرایند آدیاباتیک در یک سیستم بسته خواهیم داشت:

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} W = -\Delta U = -nC_V \Delta T$$

حداکثر کار، زمانی تولید خواهد شد که فرایند، برگشت پذیر باشد. برای فرایند آدیاباتیک برگشت پذیر خواهیم داشت:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{20.81 + 8.314}{20.81} = 1.4$$

$$\left(\frac{T_2}{303.15}\right) = \left(\frac{1}{5}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} \rightarrow T_2 = 191.4\text{K}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{5 \times 100 \times 40 \times 10^{-3}}{8.314 \times 303.15} = 7.93 \times 10^{-3} \text{kgmol}$$

$$W = -7.93 \times 10^{-3} \times 20.81 \times (191.4 - 303.15) = 18.45\text{kJ}$$

گزینه (۴) صحیح است.

مثال ۵) هوای محیط در دما و فشار  $27^{\circ}\text{C}$  و  $100\text{KPa}$  وارد یک کمپرسور آدیاباتیک شده و در دما و فشار  $127^{\circ}\text{C}$  و  $400\text{KPa}$  خارج می‌شود. سرعت هوا در خروج  $100\text{m/s}$  و آهنگ جرمی هوا به داخل کمپرسور  $25\text{kg/s}$  می‌باشد. توان مورد نیاز برای حرکت

کمپرسور بر حسب KW برابر است با:  $(C_p = 1.005 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}})$

۱) 105.5 (۲) 100.5 (۳) 2637.5 (۴) 2512.5

حل: اگر جریان هوا به کمپرسور را SSSF فرض کنیم از رابطه (۸-۲) خواهیم داشت:

$$h_i = \left( h_e + \frac{V_e^2}{2} \right) + W \rightarrow W = (h_i - h_e) - \frac{V_e^2}{2}$$

$$W = C_p (T_i - T_e) - \frac{100^2}{2 \times 1000} = 1.005(27 - 127) - \frac{100^2}{2 \times 1000}$$

$$W = -105.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \rightarrow \dot{W} = 105.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \times 25 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 2637.5 \text{KW}$$

گزینه (۳) صحیح است.

مثال ۶) در داخل سیلندری به حجم  $0.4\text{m}^3$  هوا در فشار  $150\text{KPa}$  و دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار دارد. هوا به آرامی متراکم می‌شود به طوری

که در طی فرایند  $(PV = \text{cte})$  است. اگر فشار نهایی در اثر تراکم  $1\text{MPa}$  باشد کار فرایند چند kJ است؟

۱) 113.83 (۲) -5885.5 (۳) -113.83 (۴) +5885.5

حل:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \rightarrow 150 \times 0.4 = 1000 V_2 \rightarrow V_2 = 0.06 \text{m}^3$$

$$W = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_2} = 0.4 \times 150 \ln \frac{150}{1000} = -113.83 \text{kJ}$$

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دوم»

۱ - کدام مورد بیان‌گر قانون اول ترمودینامیک است؟

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (۱) \quad \delta Q - \delta W = dE \quad (۲) \quad \int Q - \int W = E \quad (۳) \quad \int \delta Q = \int \delta W \quad (۴)$$

۲ - طی یک فرایند سیکلی در چهار نقطه، تبادل حرارت و در سه نقطه، تبادل کار مطابق زیر انجام شده است:

$$\begin{cases} Q_1 = -20(\text{Btu}) & , & Q_2 = +3(\text{Btu}) & , & Q_3 = -5(\text{Btu}) & , & Q_4 = +12(\text{Btu}) \\ W_1 = +10(\text{Btu}) & , & W_2 = -13(\text{Btu}) & , & W_3 = ? & , & W_4 = 0 \end{cases}$$

کدام یک از گزینه‌های زیر صحیح می‌باشد؟

(۱) روی سیستم مقدار 7 Btu کار صورت می‌گیرد. (۲) روی سیستم مقدار 3 Btu کار صورت می‌گیرد.

(۳) سیستم مقدار 7 Btu کار تولید می‌کند. (۴) سیستم مقدار 3 Btu کار تولید می‌کند.

۳ - طبق قانون اول ترمودینامیک، کدام یک از موارد زیر دربارهٔ حرارت داده شده به یک سیستم، درست است؟

(۱) به انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل تبدیل می‌گردد.

(۲) صرف افزایش فشار و حجم و کاهش انرژی داخلی سیستم می‌گردد.

(۳) قسمتی صرف افزایش انرژی داخلی سیستم و بقیه به کار خارجی تبدیل می‌گردد.

(۴) قسمتی صرف افزایش فشار و بقیه به انرژی جنبشی تبدیل می‌گردد.

۴ - افزایش دمای آب در اثر به هم زدن آن به علت کدام یک از عبارات زیر است؟

(۱) انرژی پتانسیل آب به انرژی حرارتی تبدیل می‌شود. (۲) کار از محیط وارد آب می‌شود.

(۳) انرژی جنبشی آب به انرژی حرارتی تبدیل می‌شود. (۴) حرارت از محیط وارد آب می‌شود.

۵ - از رابطه  $Q_{1-2} = E_2 - E_1 + W_{1-2}$  در چه شرایطی می‌توان استفاده کرد؟

(۱) از این رابطه فقط برای فرایند برگشت‌پذیر می‌توان استفاده کرد.

(۲) از این رابطه فقط برای فرایند یک سیستم حاوی ماده ساده تراکم‌پذیر می‌توان استفاده کرد.

(۳) از این رابطه در هر شرایطی برای سیستم بسته می‌توان استفاده کرد.

(۴) هیچ‌کدام از ۳ بیان فوق جامع نیست.

۶ - کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

(۱) کار، همواره توسط رابطه  $\int PdV$  بیان می‌شود.

(۲) قانون اول ترمودینامیک بیان‌گر بقای انرژی کل هر سیستم در داخل آن می‌باشد.

(۳) انرژی داخلی مایع و بخار اشباع خالص در نقطه بحرانی باهم برابرند.

(۴) رابطه  $PV^\gamma = \text{cte}$  برای تمام فرایندهای آدیاباتیک گاز ایده‌آل صحیح است.

۷ - مقداری گاز ایده‌آل در شرایط اولیه  $V = 0.25\text{m}^3$  و  $T = 300^\circ\text{K}$  و  $P = 800\text{KPa}$  در یک سیلندر و پیستون محبوس است. اگر

در یک فرایند دمای ثابت تا حجم  $0.75\text{m}^3$  منبسط شود، چند kJ کار انجام شده است؟

2200 (۴)

220 (۳)

22 (۲)

2.2 (۱)

۸- اگر توان پلی تروپیک  $n = 1.2$  و توان آدیباتیک  $k = 1.4$  و گرمای ویژه در حجم ثابت  $C_v = 0.2 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$  باشد، گرمای ویژه در

حجم ثابت برای تحول پلی تروپیک چند  $\frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$  است؟

- (۱) 2.6 (۲) 0.4 (۳) 1 (۴) 1.4

۹- گازی به صورت آدیباتیک متراکم شده و معادل 100 kcal کار بر آن وارد می شود تا انرژی داخلی آن 5 برابر شود. انرژی داخلی اولیه آن چند کیلو کالری بوده است؟

- (۱) 16.66 (۲) 25 (۳) 20 (۴) صفر

۱۰- اگر یک سیستم گازی در حجم ثابت متحول شود، مقدار کار مطلق، کدام یک از گزینه های زیر می باشد؟

- (۱) صفر (۲)  $\int VdP$  (۳)  $\int PdV$  (۴)  $-\int VdP$

۱۱- آب مایع در  $100^\circ\text{C}$  و فشار 1.013bar دارای انرژی داخلی  $419 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  است. آنتالپی آب در این شرایط چند  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  است؟ حجم

ویژه در دما و فشار فوق  $1.044 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$  است.

- (۱) 419.1 (۲) 421.4 (۳) 416 (۴) 400.2

۱۲- دو کیلوگرم هوا در دمای  $300^\circ\text{K}$  درون یک سیلندر و پیستون قرار دارد. طی یک پروسه فشار ثابت با انتقال حرارت به

سیلندر، حجم هوای اولیه را سه برابر می کنیم. مقدار انتقال حرارت طی پروسه برحسب  $\text{kJ}$  برابر است با:  $\left( C_p = 1.0035 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \right)$

- (۱) 200.7 (۲) 100.35 (۳) 602.1 (۴) 1204.4

۱۳- یک مول از یک گاز ایده آل به ظرفیت حرارتی ثابت در یک فرایند مکانیکی برگشت پذیر شرکت می کند. در این تحول تغییر

انرژی داخلی برابر کدام است؟  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

- (۱)  $(\gamma-1)\Delta(PV)^2$  (۲)  $(\gamma-1)\Delta(PV)$  (۳)  $\frac{1}{(\gamma-1)}\Delta(PV)^2$  (۴)  $\frac{1}{(\gamma-1)}\Delta(PV)$

۱۴- مخلوطی شامل 0.6 lbmol نیتروژن و 10.4 lbmol اکسیژن در دمای ثابت  $1000^\circ\text{R}$  از فشار 1 تا 3 اتمسفر فشرده می شود.

مقدار کار برگشت پذیر برحسب Btu برای این مخلوط کدام است؟

- (۱) +2197.2 (۲) -109.02 (۳) -872.68 (۴) -2197.2

۱۵- یک ظرف کاملاً ایزوله به دو قسمت مساوی تقسیم و توسط غشای نازکی جدا شده است. در یک قسمت، گاز ایده آلی با

فشار 2atm و دمای  $20^\circ\text{C}$  موجود است. قسمت دیگر غشای خلأ می باشد در یک لحظه غشای پاره می شود و گاز تمام فضای ظرف

را پر می کند. درجه حرارت نهایی ظرف کدام است؟

- (۱)  $10^\circ\text{C}$  (۲)  $20^\circ\text{C}$  (۳) کمتر از  $20^\circ\text{C}$  (۴) بیشتر از  $20^\circ\text{C}$

۱۶- هوا طی یک فرایند، درون سیلندر و پیستون از فشار 100KPa به 300KPa متراکم می گردد. حجم اولیه هوا 200lit است و

فرایند به صورت  $PV^{1.2} = \text{cte}$  می باشد. مقدار کار طی پروسه فوق چند  $\text{kJ}$  است؟ هوا را گاز ایده آل فرض نمایید.

- (۱) -4.018 (۲) +4.018 (۳) -649.4 (۴) -49.4

۱۷ - در کدام یک از تحولات زیر انتقال گرما فقط باعث تغییر انرژی داخلی می شود؟

- (۱) فشار ثابت (۲) دما ثابت (۳) آدیاباتیکی (۴) حجم ثابت

۱۸ - اگر کار در یک سیستم آدیاباتیکی انجام شود، دما باید ..... یابد.

- (۱) افزایش (۲) کاهش (۳) افزایش و سپس کاهش (۴) کاهش و سپس افزایش

۱۹ - اگر سیستمی به جرم ثابت در فشار ثابت منبسط شود، انتقال گرما به سیستم برابر است با:

- (۱) تغییر انرژی داخلی سیستم (۲) حاصل ضرب فشار در تغییر حجم سیستم  
(۳) کار انجام شده (۴) تغییر آنتالپی سیستم

۲۰ - کدام رابطه برای یک تحول آنتالپی ثابت صادق است؟

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (۲) \quad \sum_i U_i = \sum_i P V_i \quad (۱)$$

$$U_2 = U_1 \exp\left(\frac{-RT}{P}\right) \quad (۴) \quad U_2 = U_1 + P(V_1 + V_2) \quad (۳)$$

۲۱ - کدام یک از عبارات زیر برای تحول آدیاباتیکی کامل تر است؟

- (۱) فشار، حجم و درجه حرارت متغیر و تبادل گرمایی وجود دارد.  
(۲) فشار، حجم و درجه حرارت متغیر و تبادل گرمایی وجود ندارد.  
(۳) فشار و حجم ثابت، درجه حرارت متغیر و تبادل گرمایی وجود ندارد.  
(۴) فشار و درجه حرارت ثابت، حجم متغیر و تبادل گرمایی وجود دارد.

۲۲ - انرژی داخلی گاز کامل، تابع کدام یک از عبارات زیر می باشد؟

- (۱) دما (۲) فشار (۳) دما و فشار (۴) گرمای ویژه

۲۳ - در کدام یک از تحولات زیر مقدار تغییرات آنتالپی با تغییرات گرما برابر است؟

- (۱) ایزوبار (۲) ایزوترم (۳) آدیاباتیکی (۴) ایزووالیوم

۲۴ - در معادله  $PV^n = cte$  به ازای کدام یک از اعداد ذیل، شرط تحول ایزوترم حاصل می شود؟

- (۱)  $\frac{1}{2}$  (۲) 1 (۳) صفر (۴)  $\infty$

۲۵ - چند کیلو کالری حرارت لازم است تا یک کیلوگرم آب را  $\left(C_p = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}}\right)$  از صفر به 80 درجه سانتی گراد برساند؟

- (۱) 78.8 (۲) 80 (۳) 90 (۴) 81.2

۲۶ - سیستمی به جرم ثابت منبسط شده، حجم آن 10 برابر و فشار آن  $\frac{1}{10}$  برابر می شود. انتقال گرما به سیستم برابر است با:

$$\int PdV \quad (۴) \quad C_v \Delta T \quad (۳) \quad C_p \Delta T \quad (۲) \quad \Delta U \quad (۱)$$

۲۷ - در داخل یک سیلندر به حجم  $0.3 \text{ m}^3$  هوا در فشار 50KPa و دمای  $100^\circ\text{C}$  قرار دارد. هوا به آرامی متراکم می شود به طوری

که در طی فرایند  $(PV=cte)$  است. اگر فشار نهایی در اثر تراکم 1 MPa باشد، کار فرایند چند kJ است؟

- (۱) -15 (۲) 15 (۳) -44.9 (۴) 44.9

۲۸ - در یک فرایند حجم ثابت دمای اولیه هوا  $700^{\circ}\text{K}$  و انتقال حرارت به آن  $1600 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  است. دمای نهایی هوا چند درجه کلوین

است؟  
( $K = 1.4$ )

1631 (۱)      2916 (۲)      2284 (۳)      909 (۴)

۲۹ - در یک فرایند پلی تروپیک حجم ثابت، مقدار  $n$  برابر است با:

1 (۱) صفر      1 (۲)       $K$  (۳)       $\infty$  (۴)

۳۰ - رفتار PVT یک گاز معین به وسیله معادله حالت  $P(V - b) = RT$  توصیف می شود. برای یک فرایند آدیاباتیک و برگشت پذیر خواهیم داشت:

$P(V - b) = \text{cte}$  (۱)       $PbV^{\gamma} = \text{cte}$  (۲)       $PV^{\gamma} = \text{cte}$  (۳)       $P(V - b)^{\gamma} = \text{cte}$  (۴)

۳۱ - اگر گازی در یک سیلندر و پیستون در طی یک رشته تحولات مختلف از شرایط اولیه  $(T_1, P_1, V_1)$  تا شرایط ثانویه  $(T_2, P_2, V_2)$  تغییر حالت دهد، آن گاه کدام یک از احکام زیر همواره صحیح است؟

(۱) کار از رابطه  $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$  به دست می آید.      (۲) گرما از رابطه  $Q = \int_{S_1}^{S_2} TdS$  به دست می آید.

(۳)  $Q - W$  به مقادیر فشارهای اولیه و ثانویه بستگی دارد.      (۴)  $Q - W$  مقدار ثابتی است.

۳۲ - یک لاستیک دوچرخه را توسط یک تلمبه دستی باد می کنیم. دمای هوای محیط (گاز کامل)  $26^{\circ}\text{C}$  و فشار آن  $1 \text{ atm}$  می باشد. در صورتی که باد کردن لاستیک تا  $5 \text{ atm}$  در شرایط آدیاباتیک انجام شود  $(PV^k = \text{cte}, k = 1.4)$  دمای هوای فشرده:

$200^{\circ}\text{C}$  (۱)       $130^{\circ}\text{C}$  (۲)       $50^{\circ}\text{C}$  (۳)       $26^{\circ}\text{C}$  (۴)

۳۳ - هوای داخل بادکنک را سیستم در نظر بگیرید. فشار داخل آن  $P_1$  و فشار محیط  $P_0$  است. اگر در اثر تزریق هوا به داخل بادکنک فشارش به  $P_2$  تغییر کند، کار انجام شده توسط سیستم روی محیط کدام است؟

(۱)  $\int_1^2 VdP$       (۲)  $\int_1^2 PdV$       (۳)  $P_0(V_2 - V_1)$       (۴)  $P_2V_2 - P_1V_1$

۳۴ - سیلندر و پیستونی حاوی هوا در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و فشار  $200 \text{ KPa}$  است. هوا طی یک فرایند آدیاباتیک و برگشت پذیر تا فشار

$1.6 \text{ MPa}$  متراکم می گردد. با فرض گرمای ویژه ثابت برای هوا  $\left( C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^{\circ}\text{C}}, k = 1.4 \right)$ ، مقدار کار انجام شده بر روی هوا چند

$\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  است؟

14.5 (۱)      242 (۲)      172.8 (۳)      98.5 (۴)

۳۵ - محفظه‌ای به شکل مکعب مستطیل توسط غشای نازکی به دو قسمت تقسیم شده است. در یک طرف، گاز فشرده‌ای قرار دارد و طرف دیگر کاملاً خلأ است. غشای نازک ناگهان پاره شده و گاز به سرعت منبسط شده و تمامی محفظه را اشغال می کند. کار این سیستم برابر است با:

(۱) صفر      (۲)  $\int PdV$       (۳) یک مقدار مثبت      (۴) یک مقدار منفی

۳۶ - دو تانک هر یک با حجم  $1 \text{ m}^3$  کاملاً ایزوله به هم متصل اند. یکی محتوی گازی به فشار  $2 \text{ bar}$  و دمای  $290^{\circ}\text{K}$  و دیگری خلأ

کامل است. شیر بین این دو را باز می کنیم تا سیستم به تعادل برسد. در حال تعادل فشار چند  $\text{bar}$  و دما چند  $^{\circ}\text{K}$  است؟

145,1 (۱)      290,1 (۲)      145,2 (۳)      290,2 (۴)



۳۷ - در یک فرایند برگشت پذیر فشار ثابت، میزان تبادل گرمایی سیستم با محیط عبارت است از:

- (۱) میزان تغییرات انرژی هلمهولتز سیستم  
(۲) میزان کار انجام شده  
(۳) میزان تغییرات انرژی درونی سیستم  
(۴) میزان تغییرات آنتالپی سیستم

۳۸ - یکی از علایم برگشت پذیر بودن یک عملیات ترمودینامیکی این است که عملیات:

- (۱) در فشار ثابت انجام گیرد.  
(۲) در دمای ثابت انجام گیرد.  
(۳) در حجم ثابت صورت گیرد.  
(۴) عملیات خیلی آهسته صورت گیرد.

۳۹ - در مورد ظرفیت حرارتی در فشار ثابت ( $C_p$ ) کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

- (۱) تمام گازهای ایده‌ال دارای  $C_p$  مشابه هستند.  
(۲)  $C_p$  مستقل از فشار می‌باشد.  
(۳)  $C_p$  گازهای ایده‌ال مستقل از درجه حرارت است.  
(۴) هیچ کدام

۴۰ - کدام یک از عبارات زیر برای گرمای ویژه صحیح نمی‌باشد؟

- (۱) گرمای ویژه یک فرایند، بستگی به مسیر فرایند دارد.  
(۲) گرمای ویژه برای فرایندی که کار تولید نمی‌کند برابر است با مشتق تابع انرژی داخلی سیستم نسبت به درجه حرارت.  
(۳) برای سیستمی که فشار آن ثابت می‌باشد، گرمای ویژه، عبارت است از مشتق تابع انرژی داخلی سیستم نسبت به درجه حرارت.  
(۴) گرمای ویژه یک فرایند، بستگی به ثابت بودن فشار یا حجم فرایند دارد.

۴۱ - جریانی از یک ماده خالص به شدت  $2 \frac{kg}{s}$  و آنتالپی  $260 \frac{kJ}{kg}$  با جریان دیگری از همان ماده به شدت  $3 \frac{kg}{s}$  و آنتالپی

$1475 \frac{kJ}{kg}$  به طور یکنواخت مخلوط می‌شود. در صورتی که آنتالپی جریان خروجی از مخزن اختلاط برابر  $1725 \frac{kJ}{kg}$  باشد، شدت

انتقال حرارت با این مخزن اختلاط چند کیلو وات است؟

- (۱) 3680 (۲) 2520 (۳) 1950 (۴) 1250

۴۲ - معادله زیر برای خیلی از گازها بین  $U$  و  $P$  و  $V$  برقرار است که  $a$  و  $b$  مقادیر ثابت می‌باشند:

$$U = a + bPV$$

اگر معادله داده شده برای فرایند آدیاباتیک برگشت پذیر  $PV^g = cte$  باشد در این صورت مقدار  $K$  برابر است با:

- (۱)  $\frac{a+b}{b}$  (۲)  $\frac{a+b}{a}$  (۳)  $\frac{b-1}{b}$  (۴)  $\frac{b+1}{b}$

۴۳ - شیر متصل به یک مخزن صلب عایق را باز می‌کنیم تا یک گاز کامل در دمای  $30^\circ C$  و فشار 5bar وارد آن شود. وقتی فشار

داخل مخزن به 5bar می‌رسد شیر متصل به مخزن را می‌بندیم. اگر نسبت گرماهای ویژه این گاز ثابت و برابر  $1.3 = \frac{C_p}{C_v}$  باشد،

دمای نهایی گاز درون مخزن تقریباً چند درجه سانتی‌گراد است؟

- (۱) 121 (۲) 30 (۳) 39 (۴) 75

۴۴ - در مخزنی به حجم 500 لیتر، یک گاز کامل در دمای  $25^\circ C$  و فشار 10MPa قرار دارد. در این مخزن نشت کوچکی ایجاد شده

و پس از مدتی طولانی فشار گاز داخل مخزن به نصف می‌رسد، حرارت تبادل شده بین گاز و محیط در طی فرایند چند kJ است؟

$$C_p = 1 \frac{kJ}{kg \cdot K}, M = 30 \frac{kg}{kgmol}$$

- (۱) 500 (۲) 1000 (۳) 2500 (۴) 3500

۴۵ - در یک تانک به حجم 20 لیتر نیتروژن فشرده شده در فشار 10bar و دمای 25°C موجود است. W ، ماکزیمم کار تولید شده

در اثر انبساط گاز به فشار نهایی 1bar در شرایط آدیاباتیک چند kJ می تواند باشد؟  $C_v = 20.811 \frac{J}{mol \cdot K}$

(۱) صفر (۲) 24.1 (۳) 87.5 (۴) 1005.25

۴۶ - یک گاز کامل در دمای 45°C با سرعت 20 m/s وارد یک شیبوره (nozzle) عایق کاری شده می شود و در دمای صفر درجه سانتی گراد آن را ترک می کند. سرعت گاز خروجی چند m/s است؟

(۱) 300 (۲) 200 (۳) 100 (۴) 50

۴۷ - اگر معادله حالت یک گاز از رابطه  $Z = 1 + B'P$  تبعیت کند، کار تحول ایزوترمال برگشت پذیر آن گاز مساوی خواهد شد با RT ضرب در.....

(۱)  $\ln \frac{P_1}{P_2}$  (۲)  $B'P \ln \frac{P_1}{P_2}$  (۳)  $(1+B'P) \ln \frac{P_1}{P_2}$  (۴)  $\ln \frac{P_1 - B'P_1^2}{P_2 - B'P_2^2}$

۴۸ - یک مول از یک گاز در یک پیستون از حجم  $V_1$  به حجم  $V_2$  انبساط پیدا نموده است. فرض نمایید که فرایند، همدمای و برگشت پذیر انجام می شود و گاز از معادله حالت  $P(V - b) = RT$  که b عدد ثابت مثبت می باشد، پیروی می نماید. معادله کار انجام شده برای فرایند فوق عبارت است از:

(۱)  $RT \ln \frac{P_1}{P_2}$  (۲)  $RT \ln \frac{V_1}{V_2}$  (۳)  $RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$  (۴) هیچ کدام

۴۹ - یک متر مکعب از یک گاز ایده آل در درجه حرارت 600°K و فشار 900KPa به اندازه 9 برابر حجم اولیه خود انبساط پیدا

نموده است. این فرایند آدیاباتیک و برگشت پذیر است. فرض نمایید  $\frac{C_p}{C_v} = \frac{3}{2}$  است. کار انجام شده تقریباً برابر است با:

(۱) 600kJ (۲) 1200kJ (۳) 1800kJ (۴) هیچ کدام

۵۰ - مقدار کار مصرف شده توسط یک کمپرسور برگشت ناپذیر برای تراکم یک گاز ایده آل:

(۱) در شرایط آدیاباتیک بیش تر است. (۲) در شرایط ایزوترم بیش تر است.

(۳) در هر دو مورد فوق یکسان است. (۴) بستگی به نوع گاز دارد.

۵۱ - در یک شیر انبساط (Throttling Valve) واقع در یک خط لوله افقی حجم مخصوص سیال 51.84 برابر افزایش می یابد. در صورتی که بخواهیم سرعت در خط لوله ثابت باشد، نسبت قطر خروجی به قطر ورودی را حساب کنید. مقدار انتقال حرارت را برابر صفر فرض کنید.

(۱) 51.84 (۲) 7.2 (۳) 0.139 (۴) 1

۵۲ - یک گاز ایده آل در درون یک سیلندر و پیستون بدون اصطکاک از فشار 1atm به 10atm به صورت برگشت پذیر و همدمای

فشرده می شود. اگر دمای اولیه 200°F باشد، مقدار کار لازم بر حسب  $\frac{Btu}{lbmol}$  برابر است با:

$R = 1.987 \frac{Btu}{lbmol \cdot R} = 0.7302 \frac{atm \cdot ft^3}{lbmol \cdot R}$

(۱) 1109.7 (۲) -1109.7 (۳) -3019.7 (۴) 3019.7

۵۳ - جریانی با شدت  $5 \frac{kg}{s}$  و با آنتالپی  $2200 \frac{kJ}{kg}$  وارد یک مخزن اختلاط عایق شده و به طور کاملاً یکنواخت (Steady state) با

جریان دیگری به شدت  $3 \frac{kg}{s}$  و آنتالپی  $190 \frac{kJ}{kg}$  مخلوط می‌شود. درون مخزن همزنی به توان  $10KW$  کار می‌کند. آنتالپی جریان

خروجی چند کیلوژول بر کیلوگرم می‌باشد؟

- (۱) 994.6 (۲) 1275.7 (۳) 1447.5 (۴) 2125.5

۵۴ - یک کیلوگرم گاز ایده‌ال در یک سیستم بسته در شرایط  $100KPa$  و  $400^{\circ}K$  موجود می‌باشد. ابتدا طی یک فرایند فشار ثابت برگشت پذیر و سپس طی یک فرایند حجم ثابت سیستم را گرم می‌کنیم. اگر نهایتاً فشار و حجم سیستم 2 برابر مقادیر اولیه

باشند، گرمای انتقال یافته به سیستم چند  $kJ$  است؟  
 $C_v = 0.75 \frac{kJ}{kg^{\circ}K}$ ,  $R = 0.3 \frac{kJ}{kg^{\circ}K}$

- (۱) 980 (۲) 1020 (۳) 1260 (۴) 1440

۵۵ - مقداری گاز ایده‌ال در شرایط اولیه  $P = 800KPa$ ,  $T = 300^{\circ}K$ ,  $V = 0.25m^3$  در یک سیلندر و پیستون محبوس است. اگر در یک فرایند دمای ثابت تا حجم  $0.75m^3$  منبسط شود چند  $kJ$  کار انجام شده است؟

- (۱) 2.2 (۲) 22 (۳) 220 (۴) 2200

۵۶ - کدام یک از عبارات زیر، نشان گر کار در یک سیستم بسته و در یک فرایند Isentropic گاز کامل می‌باشد:

- (۱)  $\frac{\gamma}{\gamma-1} mR(T_1 - T_2)$  (۲)  $\frac{\gamma-1}{\gamma} mR(T_1 - T_2)$  (۳)  $\frac{1}{\gamma-1} m(T_1 - T_2)$  (۴)  $\frac{1}{\gamma-1} mR(T_1 - T_2)$

۵۷ - گاز واندرولس با حجم مولی  $V_1$  و درجه حرارت  $T_1$  در یک پیستون به صورت آدیاباتیکی متراکم شده و حجم آن به  $V_2$  و درجه حرارت آن به  $T_2$  رسیده است. اگر گرمای ویژه گاز  $C_v$  باشد، کار انجام شده کدام است؟ (پارامتر معادله حالت  $a =$ )

(۱)  $a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$  (۲)  $C_v (T_2 - T_1)$

(۳)  $C_v (T_2 - T_1) + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$  (۴) هیچ کدام

۵۸ - در یک کمپرسور که به صورت آدیاباتیکی و برگشت‌ناپذیر عمل می‌کند، دمای گاز خروجی، چه ارتباطی با دمای خروجی گاز از کمپرسور دیگری دارد که به صورت آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر کار می‌کند. (دما و فشار گاز ورودی و نیز فشار خروجی گاز در هر دو دستگاه یکسان است).

(۱) با هم برابرند.

(۲) دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت‌ناپذیر، کوچکتر از دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت‌پذیر است.

(۳) بستگی به نوع کمپرسور دارد.

(۴) دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت‌ناپذیر، بزرگتر از دمای گاز خروجی در کمپرسور برگشت‌پذیر است.

۵۹ - در مورد سیستم بسته کدام یک از احکام زیر صحیح است؟

(۱) از نظر داخلی بازگشت‌پذیر است.

(۲) آنتروپی آن همیشه افزایش می‌یابد.

(۳) انرژی کل آن مقدار ثابتی است.

(۴) با محیط فقط به دو صورت تبادل انرژی می‌کند.

۶۰- گازی را در یک سیستم بسته و طی یک فرایند از شرایط اولیه  $P_1$  و  $T_1$  تا فشار ثانویه  $P_2$  به صورت هم‌دما متراکم می‌کنیم.

کدام یک از موارد زیر در مورد این فرایند صادق است؟

- (۱) تغییر انرژی داخلی گاز صفر است.  
 (۲) باید به سیستم گرما داده شود.  
 (۳) انرژی داخلی گاز احتمالاً افزایش می‌یابد.  
 (۴) آنتروپی گاز افزایش می‌یابد.

۶۱- یک قاشق در داخل یک لیوان قرار دارد. در اثر به هم زدن آب توسط قاشق دمای آب چه تغییری می‌کند؟

- (۱) دما کاهش می‌یابد. چون حرارت از آب به محیط منتقل می‌شود.  
 (۲) دمای آب زیاد می‌شود، چون انرژی جنبشی به پتانسیل تبدیل می‌شود.  
 (۳) دمای آب زیاد می‌شود، چون حرارت از محیط وارد آب می‌شود.  
 (۴) دمای آب زیاد می‌شود، چون کار از محیط وارد آب می‌شود.

۶۲- هوا در دما و فشار  $400\text{K}$  و  $0.5\text{ MPa}$  و سرعت  $150\text{ m/s}$  وارد یک توربین عایق کاری شده، می‌شود و در  $300\text{K}$  و  $0.1\text{MPa}$  و

سرعت  $70\text{ m/s}$  خارج می‌شود. کار واقعی توربین برحسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  برابر است با: ( $\gamma=1.4$ )

- (۱) 385.4 (۲) 109.1 (۳) 279 (۴) 270.3

۶۳- یک گاز کامل در دمای  $300\text{ K}$  و فشار یک اتمسفر وارد یک کمپرسور می‌شود و در فشار هشت اتمسفر خارج می‌شود. در

صورتی که تحول تراکم، آدیباتیک و ریورسیبل فرض شود، دمای خروجی چند درجه کلون است؟  $\left(\gamma = \frac{C_P}{C_V} = 1.5\right)$

(مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

- (۱) 400 (۲) 500 (۳) 600 (۴) 900

۶۴- برای تراکم گاز ایده‌آل با ظرفیت‌های حرارتی ثابت کاری به اندازه  $\frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-k}$  انجام شده است.  $\left(K = \gamma = \frac{C_P}{C_V}\right)$  فرایند

تراکم گاز ..... است. (مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

- (۱) پلی تروپیک ولی غیرآدیباتیک  
 (۲) آدیباتیک و برگشت‌پذیر  
 (۳) آدیباتیک  
 (۴) آدیباتیک و برگشت‌ناپذیر

### « پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دوم »

۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

باید توجه کرد که انرژی، مفهومی است متأخر از قانون اول ترمودینامیک.

۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \rightarrow -20 + 3 - 5 + 12 = 10 - 13 + W_3 \rightarrow W_3 = -7 \text{ Btu}$$

علامت منفی نشان می‌دهد که کار روی سیستم انجام شده است.

۳ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

توجه شود کار فقط برای فرایندهای برگشت‌پذیر از رابطه  $W = \int PdV$  محاسبه می‌شود. قانون اول ترمودینامیک بیان‌گر بقای انرژی کل در سیستم و محیط (نه سیستم تنها) می‌باشد. رابطه  $PV^\gamma = cte$  برای فرایندهای آدیاباتیکی برگشت‌پذیر صادق است.

۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

برای فرایندهای ایزوترمال خواهیم داشت:

$$W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 800 \times 0.25 \ln \frac{0.75}{0.25} = 220 \text{ kJ}$$

۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

آدیاباتیکی  $C_v = \frac{R}{k-1} = 0.2 = \frac{R}{1.4-1} \rightarrow R = 0.08$

پلی‌تروپیک  $C_{vp} = \frac{R}{n-1} = \frac{0.08}{1.2-1} \rightarrow C_{vp} = 0.4$

۹ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$Q = U_2 - U_1 + W \rightarrow U_2 - U_1 = 100 \rightarrow 5U_1 - U_1 = 100 \rightarrow U_1 = 25 \text{ kcal}$$

۱۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در یک فرایند حجم ثابت ( $dV = 0$ ) مقدار کار مطلق صفر است.

۱۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$h = u + Pv = 419 + (1.013 \times 100 \times 1.044 \times 10^{-3}) = 419.1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

۱۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + W_{1-2} \rightarrow Q_{1-2} = H_2 - H_1 = mC_p(T_2 - T_1)$$

$$W_{1-2} = P(V_2 - V_1)$$

برای تعیین  $T_2$  چنین می نویسیم:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \xrightarrow{P_1=P_2} \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \rightarrow T_2 = 900^\circ \text{K}$$

$$Q_{1-2} = 2 \times 1.0035(900 - 300) = 1204.2 \text{ kJ}$$

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (1)$$

$$PV = RT \rightarrow \Delta(PV) = R\Delta T \rightarrow \Delta T = \frac{\Delta(PV)}{R} \quad (2)$$

$$C_v = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (3)$$

$$(1)(2)(3) \rightarrow \Delta U = \frac{R}{\gamma - 1} \frac{\Delta(PV)}{R} \rightarrow \Delta U = \frac{1}{\gamma - 1} \Delta(PV)$$

۱۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در این شرایط به راحتی می توان این مخلوط را گاز کامل فرض کرد لذا :

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad R = 1.987 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ \text{R}}$$

$$W = 1.987 \times 1000 \ln \frac{1}{3} = -2182.9 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}}$$

به این ترتیب، هیچ یک از گزینه ها صحیح نمی باشد و نزدیک ترین جواب (گزینه ۴) می باشد. اگر در این مسأله

$$R = 2 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ \text{R}} \text{ فرض شود، دقیقاً جواب ۴ } (-2197.2) \text{ به دست می آید.}$$

۱۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

اگر کل گاز را سیستم بسته در نظر بگیریم و قانون اول را برای سیستم بسته، بنویسیم، خواهیم داشت.

$$\Delta U = Q - W, \quad Q = 0, \quad W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \rightarrow C_v \Delta T = 0 \rightarrow \Delta T = 0$$

$$\rightarrow T_1 = T_2 = 20^\circ \text{C}$$

۱۶ - (گزینه \* )

$$W_{1-2} = \int P dV = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{n-1} = \frac{P_1 V_1}{n-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]$$

$$W_{1-2} = \frac{100 \times 200 \times 10^{-3}}{1.2 - 1} [1 - (3)^{0.16}] = -20.09 \text{ kJ}$$

به این ترتیب هیچ کدام از گزینه ها درست نیست.

۱۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

در فرایندهای حجم ثابت  $W = 0$  و از قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته:

$$\Delta U = Q - W \rightarrow Q = \Delta U$$

۱۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} W = U_1 - U_2 \xrightarrow{W>0} U_1 > U_2$$

لذا دما باید کاهش یابد.

۱۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + W_{1-2}$$

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

$$Q_{1-2} = H_2 - H_1$$

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\begin{cases} H_1 = U_1 + P_1V_1 \\ H_2 = U_2 + P_2V_2 \end{cases} \rightarrow (U_2 - U_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) = H_2 - H_1$$

$$\xrightarrow{H_2=H_1} U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

۲۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

به تست شماره ۱۹ مراجعه شود.

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$Q = mC_p\Delta T = 1 \times 80 = 80 \text{ kcal}$$

۲۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\left. \begin{aligned} \frac{P_1V_1}{T_1} &= \frac{P_2V_2}{T_2} \\ P_2 &= \frac{1}{10}P_1 \\ V_2 &= 10V_1 \end{aligned} \right\} \rightarrow T_2 = T_1$$

چون فرایند دما ثابت است؛ بنابراین  $\Delta U = 0$  و از قانون اول ترمودینامیک برای سیستم بسته خواهیم داشت:

$$Q = W = \int PdV$$

۲۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$P_1V_1 = P_2V_2 \rightarrow V_2 = 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} = P_1V_1 \ln \frac{50}{1000} = 0.3 \times 50 \ln \frac{50}{1000} = -44.93 \text{ kJ}$$

۲۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$Q = U_2 - U_1 + \int PdV, \quad dV = 0 \rightarrow Q = U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1)$$

$$C_p = 1, \quad C_v = \frac{1 \text{ kJ}}{1.4 \text{ kg}^\circ\text{K}} \rightarrow 1600 = \frac{1}{1.4}(T_2 - 700) \rightarrow T_2 = 2940^\circ\text{K}$$

جواب به گزینه ۲ نزدیک است.

۲۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

به متن جزوه مراجعه شود.

۳۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$dU = \delta Q - \delta W \xrightarrow{Q=0} C_v dT = -PdV$$

$$C_v dT = -PdV = \frac{-RT}{V-b} dV = -RT \frac{d(V-b)}{V-b}$$

که از آن :

$$\frac{dT}{T} = \frac{-R}{C_v} \frac{d(V-b)}{V-b} \Rightarrow \ln T + \frac{R}{C_v} \ln(V-b) = \text{مقدار ثابت}$$

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{مقدار ثابت} \rightarrow RT(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{مقدار ثابت}$$

از طرفی، با استفاده از معادله حالت  $P(V-b) = RT$  خواهیم داشت:

$$P(V-b)(V-b)^{\frac{R}{C_v}} = \text{مقدار ثابت} \rightarrow P(V-b)^{1+\frac{R}{C_v}} = \text{مقدار ثابت}$$

$$P(V-b)^\gamma = \text{مقدار ثابت}$$

۳۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

مقدار  $Q-w$  تابع حالت است.

۳۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow T_2 = 473.79^\circ\text{K} = 200.6^\circ\text{C}$$

۳۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV \Rightarrow W = p_0 (V_2 - V_1)$$

۳۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} \rightarrow T_2 = 540^\circ\text{K}$$

$$C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}}, \quad \frac{C_p}{C_v} = 1.4 \rightarrow C_v = 0.714 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} \rightarrow R = 0.286 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$$



$$W = \frac{R(T_2 - T_1)}{1 - k} = \frac{0.286(540 - 298.15)}{1 - 1.4} = -172.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

۳۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

چون هیچ نیروی مقاومی نداریم، لذا در حین انبساط مقاومتی صورت نمی گیرد. کار سیستم برابر صفر است.

۳۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W, \quad Q = 0, \quad W = 0 \rightarrow \Delta U = 0$$

اگر گاز را کامل فرض کنیم:

$$\Delta T = 0 \rightarrow T_2 = T_1 = 290^\circ \text{K}$$

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \xrightarrow{V_2 = 2V_1, T_2 = T_1} P_2 = \frac{P_1}{2} = 1 \text{ bar}$$

تذکر: در این سؤال، خوب بود بیان می شد که گاز کامل فرض می شود. زیرا در غیر این صورت، احتیاج به مشخصات ترمودینامیکی گاز می باشد.

۳۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$Q - W = \Delta U \rightarrow Q = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \Rightarrow Q = H_2 - H_1$$

۳۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۴۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۴۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$Q + \sum m_i h_i = W + \sum m_e h_e + (m_2 u_2 - m_1 u_1)$$

$$Q + \sum m_i h_i = m_e h_e$$

$$Q + (2 \times 260) + (3 \times 1475) = (2 + 3) \times 1725 \rightarrow Q = 3680 \text{ KW}$$

۴۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$U = a + bPV, \quad H = U + PV \rightarrow H = a + (b+1)PV$$

$$\left[ C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = bV \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad (1) \right.$$

$$\left. C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = (b+1)P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2) \right.$$

$$\left[ PVg = \text{cte} \rightarrow PV = \text{cte} \rightarrow PdV + VdP = 0 \rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right) = -\frac{V}{P} \quad (3) \right.$$

$$(1), (2) \Rightarrow k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{b+1}{b} \cdot \frac{P}{V} \left[ \frac{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} \right] \quad (4)$$

اما از رابطه  $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$  می توان نوشت:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

لذا رابطه (۴) را می توان چنین نوشت:

$$k = -\frac{b+1}{b} \cdot \frac{P}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (5)$$

حال با استفاده از روابط (۳) و (۵) می توان نوشت:

$$k = -\frac{b+1}{b} \cdot \frac{P}{V} \cdot \left(\frac{V}{P}\right) \rightarrow k = \frac{b+1}{b}$$

۴۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

با توجه به مثال شماره ۱ از فصل دوم خواهیم داشت:

$$T_2 = \gamma T_1 = 1.3(273.15 + 30) \rightarrow T_2 = 394.095^\circ \text{K} \rightarrow T_2 = 120.95^\circ \text{C}$$

۴۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

چون گاز مخزن ابتدا در دمای محیط قرار دارد و خروج گاز به آرامی صورت می گیرد، می توان گفت دمای گاز ثابت می ماند. (زیرا کاهش دما با انتقال حرارت از محیط جبران می شود.) و این گاز یک تحول USUF را طی می کند و داریم:

$$Q = m_e h_e + m_2 u_2 - m_1 u_1$$

$$T_2 = T_1, P_2 = \frac{1}{2} P_1 \rightarrow m_2 = \frac{1}{2} m_1, m_e = \frac{1}{2} m_1$$

$$Q = \frac{m_1}{2} (h_e + u_2 - 2u_1)$$

$$T_2 = T_1 \rightarrow u_2 = u_1, h_2 = h_1 \rightarrow Q = \frac{m_1}{2} (h_1 - u_1)$$

$$Q = \frac{m_1}{2} (u_1 + P_1 v_1 - u_1) = \frac{m_1}{2} (P v_1) \rightarrow Q = \frac{P V_1}{2}$$

$$Q = \frac{10 \times 10^3 \times 0.5}{2} = 2500 \text{ kJ}$$

۴۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} W = -\Delta U = -nC_v \Delta T$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{20.811 + 8.314}{20.811} = 1.4$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow \frac{T_2}{298.15} = \left(\frac{1}{10}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} \rightarrow T_2 = 154.42^\circ \text{K}$$

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{10 \times 100 \times 20 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298.15} = 8.068 \times 10^{-3} \text{ kgmol}$$

$$W = -8.068 \times 10^{-3} \times 20.811 (154.42 - 298.15) = 24.14 \text{ kJ}$$

۴۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$q + h_i + \frac{V_i^2}{2g_c} = w + h_e + \frac{V_e^2}{2g_c} \quad (q = 0, w = 0)$$

$$\frac{V_e^2}{2g_c} = C_p (T_i - T_e) + \frac{V_i^2}{2g_c}$$

$$\frac{V_e^2}{2} = \left[ (1000 \times 45) + \frac{20^2}{2} \right] \rightarrow V_e = 300.66 \frac{m}{s}$$

توجه: در صورت سؤال  $C_p$  گاز باید مشخص می شد. در حل مسئله از  $C_p$  مربوط به هوا استفاده کردیم.

۴۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV, \quad Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P$$

$$V = \frac{RT}{P} + B'RT \Rightarrow dV = \frac{-RT}{P^2} dP$$

$$W = - \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} = RT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

۴۸ - گزینه ۱ و ۳ صحیح می باشد.

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V-b} dV$$

$$\boxed{W = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}}, \quad W = RT \ln \frac{\frac{RT}{P_2}}{\frac{RT}{P_1}} \rightarrow \boxed{W = RT \ln \frac{P_1}{P_2}}$$

به این ترتیب هم گزینه ۱ و هم گزینه ۳ صحیح است.

۴۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W \rightarrow W = -nC_v (T_2 - T_1)$$

$$W = \frac{-P_1 V_1}{RT_1} \cdot \frac{R}{k-1} (T_2 - T_1) \rightarrow W = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left( 1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (I)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{k-1} \rightarrow \frac{T_2}{600} = \left( \frac{1}{9} \right)^{0.5} \rightarrow T_2 = 200^\circ K$$

$$W = \frac{900 \times 1}{1.5 - 1} \left( 1 - \frac{200}{600} \right) = 1200 \text{ kJ}$$

۵۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۵۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\frac{u_i A_i}{v_i} = \frac{u_e A_e}{v_e} \rightarrow \frac{A_i}{v_i} = \frac{A_e}{51.84 v_i}$$

$$\frac{A_e}{A_i} = 51.84 \rightarrow \frac{D_e}{D_i} = \sqrt{51.84} \rightarrow \frac{D_e}{D_i} = 7.2$$

۵۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

کار فرایند همدمما و برگشت پذیر از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$W = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \rightarrow W = 1.987 \times 660 \ln \frac{1}{10} \rightarrow W = -3019.7 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}}$$

۵۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$Q + \sum m_i h_i = W + \sum m_e h_e, \dot{m}_e = \dot{m}_1 + \dot{m}_2 = 8 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$(5 \times 2200) + (3 \times 190) = 8h_e - 10 \rightarrow h_e = 1447.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

۵۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$P = \text{cte} \Rightarrow \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = 2T_1 = 800^\circ \text{K}$$

$$V = \text{cte} \Rightarrow \frac{P_1}{T_1'} = \frac{P_2}{T_2'} \Rightarrow T_2' = 2T_1' = 2T_2 = 1600^\circ \text{K}$$

$$Q = Q_{P=\text{cte}} + Q_{V=\text{cte}} = C_p (T_2 - T_1) + C_v (T_2' - T_1')$$

$$Q = 1.05(800 - 400) + 0.75(1600 - 800) \Rightarrow Q = 1020 \text{kJ}$$

۵۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

برای فرایند همدمما داریم:

$$W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \Rightarrow W = \left( \frac{P_1 V_1}{RT} \right) RT \ln \frac{V_2}{V_1} \rightarrow W = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = 800 \times 0.25 \ln \frac{0.75}{0.25} \rightarrow W = 219.72 \text{kJ}$$

۵۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} W = -\Delta U = -C_v (T_2 - T_1)$$

$$W = -\frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1) = \frac{1}{\gamma-1} R (T_1 - T_2)$$

۵۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} W = -\Delta U$$

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \rightarrow dU = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

$$\Delta U = \int C_v dT + \int \frac{a}{V^2} dV \rightarrow \Delta U = C_v (T_2 - T_1) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$W = -\Delta U = a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - C_v (T_2 - T_1)$$

۵۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\eta_{\text{comp}} = \frac{W_s}{W_a} = \frac{T_{es} - T_i}{T_{ea} - T_i}, \eta < 1 \rightarrow T_{ea} > T_{es}$$

۵۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

برای سیستم بسته داریم:  $\Delta U = Q - W$  لذا سیستم بسته با محیط فقط به دو صورت (W,Q) تبادل انرژی می کند. گزینه های ۲ و ۳ برای سیستم ایزوله صحیح هستند.

۶۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \xrightarrow{T_2=T_1} \Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

پس تغییر آنتروپی گاز برای این فرایند منفی است. به همین دلیل گزینه ۴ منفی است. گزینه ۱ نیز فقط برای گاز آرمانی صحیح است. چون فرایند هم دما است، افزایش فشار با دادن گرما امکان ندارد. پس گزینه ۲ نیز نمی تواند صحیح باشد. لذا گزینه ۳ جواب تست می باشد:

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T - P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$  منفی است که با یک جمله مثبت جمع می شود. پس  $\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$  می تواند منفی یا مثبت باشد.

۶۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۶۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

از نوشتن قانون اول ترمودینامیک داریم:

$$W = \left( h_i + \frac{V_i^2}{2} \right) - \left( h_e + \frac{V_e^2}{2} \right) = (h_i - h_e) + \left( \frac{V_i^2}{2} - \frac{V_e^2}{2} \right)$$

$$W = C_p (T_i - T_e) + \left( \frac{V_i^2 - V_e^2}{2} \right)$$

$$C_p = \frac{R\gamma}{\gamma-1} = \frac{0.2866(1.4)}{0.4} = 1.003 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$$

$$W = 1.003(400 - 300) + \left( \frac{150^2 - 70^2}{2 \times 1000} \right) \Rightarrow W = 109.1 \text{ kJ/kg}$$

۶۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^\gamma \Rightarrow \left( \frac{T_2}{300} \right) = \left( \frac{8}{1} \right)^{1.5}$$

$$\frac{T_2}{300} = 8^{\frac{1}{2}} \rightarrow T_2 = 2 \times 300 = 600$$

۶۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

همان طور که در متن کتاب هم توضیح داده شده می دانیم که مقدار کار در فرایند آدیباتیک و برگشت پذیر برابر است با:

$$w = \frac{n(RT_1 - RT_2)}{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1}$$

## فصل سوم

### خواص حجمی سیالات خالص، گازهای ایده‌آل و حقیقی

#### مقدمه

ماده خالص، ماده‌ای همگن است که دارای ترکیب شیمیایی ثابت می‌باشد. مخلوطی از آب مایع و بخار آب، یا مخلوط یخ و آب مایع، همگی مواد خالص هستند و در هر فاز، ترکیب شیمیایی یکسانی دارند. از سویی دیگر مخلوط هوای مایع و هوای گازی، ماده‌ای خالص نیست. فاز مایع با ترکیب فاز بخار تفاوت دارد.

#### تعادل فاز، گاز - مایع - جامد و ماده خالص

یک کیلوگرم آب در یک سیستم سیلندر و پیستون ریخته شده است. با فرض این که پیستون و وزنه روی آن فشار  $0.1\text{MPa}$  را به آب وارد کند و دمای آب  $30^\circ\text{C}$  باشد، با دادن گرما به آب، دمای آن به کندی افزایش می‌یابد. هم‌چنین حجم ویژه اندکی افزایش یافته و فشار ثابت می‌ماند. به محض این که دما به  $99.6^\circ\text{C}$  رسید، انتقال گرمای بیش‌تر موجب تغییر فاز می‌شود. یعنی مقداری از مایع بخار می‌شود. در این فرایند دما و فشار هر دو ثابت می‌ماند. هنگامی که آخرین قطره مایع بخار می‌شود، افزایش گرما سبب می‌شود دما و حجم بخار افزایش یابد.

دمای اشباع: بیان گر دمای سیال در حین تغییر فاز از مایع به بخار در فشار معین می‌باشد. این فشار نیز در دمای اشباع، فشار اشباع نام دارد. پس برای بخار آب در فشار  $0.1\text{MPa}$  دمای اشباع  $99.6^\circ\text{C}$  می‌باشد.

اگر مایعی در فشار و دمای اشباع باشد، آن را مایع اشباع می‌نامیم. اگر درجه حرارت مایع کمتر از درجه حرارت اشباع برای یک فشار معین باشد، آن را مایع مادون سرد (یعنی درجه حرارت کمتر از درجه حرارت اشباع در فشار معین) یا مایع متراکم (یعنی فشار بالاتر از فشار اشباع برای یک درجه حرارت معین) می‌نامیم.

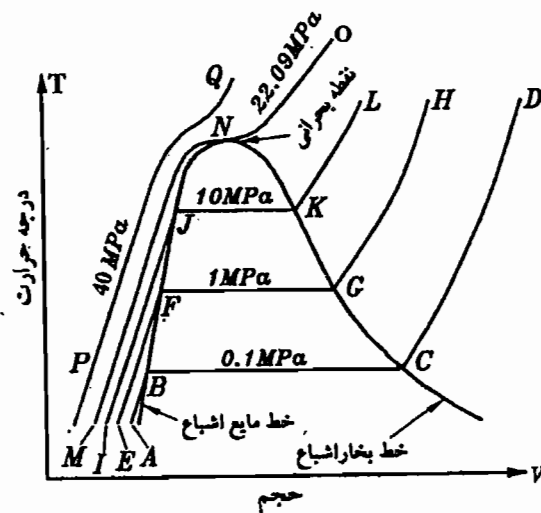
اگر در دمای اشباع، قسمتی از ماده به صورت بخار و قسمتی به شکل مایع باشد، کیفیت یا معیار را به صورت نسبت جرم بخار به جرم کل تعریف می‌کنیم:

$$\text{کیفیت} = \frac{\text{جرم بخار}}{\text{جرم کل}} \quad (3-1)$$

100% = کیفیت بخار اشباع ، 0% = کیفیت مایع اشباع

اگر ماده‌ای در درجه حرارت اشباع به صورت بخار باشد، آن را بخار اشباع می‌نامیم (گاهی از بخار اشباع خشک جهت تأکید بر کیفیت صددرصد استفاده می‌شود). وقتی که بخار در درجه حرارتی بالاتر از درجه حرارت اشباع است، گوییم بخار به صورت مافوق گرم، وجود دارد.

حال به شکل (۳-۱) نگاه می‌کنیم. آب در ابتدا در فشار 0.1MPa و دمای 20°C در یک سیلندر و پیستون قرار دارد و آن را گرم می‌کنیم. نقطه A حالت آغازین است. نقطه B حالت مایع اشباع (99.6°C) و خط AB فرایندی است که در طی آن مایع گرم می‌شود و از درجه حرارت اولیه به درجه حرارت اشباع می‌رسد. نقطه C حالت بخار اشباع و خط BC فرایند دمای ثابتی است که تغییر فاز از مایع به بخار صورت می‌گیرد. خط CD نمایانگر فرایندی است که طی آن بخار آب، در فشار ثابت مافوق گرم می‌شود.

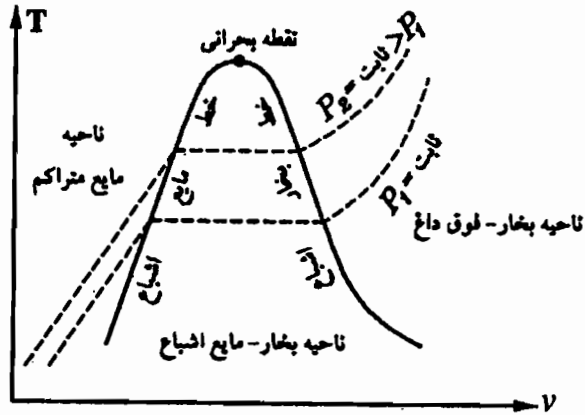


شکل (۳-۱) نمودار درجه حرارت - حجم برای آب که نشان دهنده فازهای مایع و بخار است.

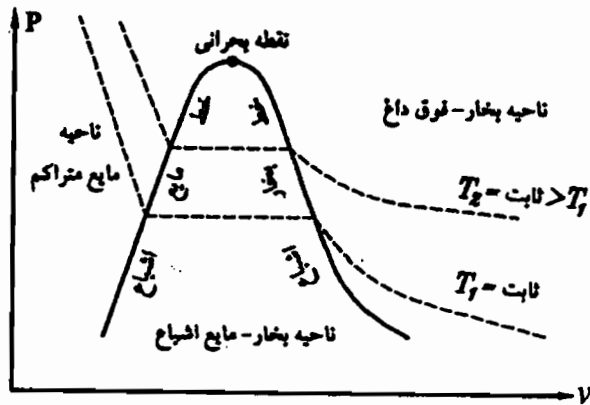
حال فرایندی که در فشار ثابت 1MPa از دمای 20°C آغاز می‌شود را در نظر بگیرید. نقطه E نشان دهنده حالت اولیه است و حجم مخصوص کمی کوچک‌تر از مقداری است که در 0.1MPa و 20°C وجود دارد. اکنون، تبخیر در نقطه F شروع می‌شود که در این نقطه درجه حرارت 179.9°C است. نقطه G حالت بخار اشباع و خط GH فرایند فشار ثابت مافوق گرم شدن بخار می‌باشد.

همان‌طور که فشار افزایش می‌یابد، متوجه می‌شویم که تبخیر در دماهای بالاتر صورت می‌گیرد. حال اگر فشار را تا 22.09MPa بالا ببریم که با خط MNO نشان داده شده است، در می‌یابیم که فرایند تبخیر در درجه حرارت ثابت وجود ندارد. در عوض نقطه N، نقطه انحراف با شیب صفر می‌باشد. این نقطه را نقطه بحرانی می‌نامند. در نقطه بحرانی مایع اشباع و بخار اشباع با هم معادل هستند.

فرایند فشار ثابت در فشاری بالاتر از فشار بحرانی با خط PQ نشان داده می‌شود. اگر آب در 40MPa و 20°C را در فشار ثابت، حرارت می‌دهیم، هرگز دو فاز مایع و بخار را در کنار هم نخواهیم داشت. در عوض تغییری پیوسته در چگالی رخ می‌دهد و همواره یک فاز وجود دارد. بنابراین، می‌توان گفت که اگر  $T > T_c$  یا  $P > P_c$  به هیچ عنوان تعادل بخار و مایع را در کنار هم نخواهیم داشت.



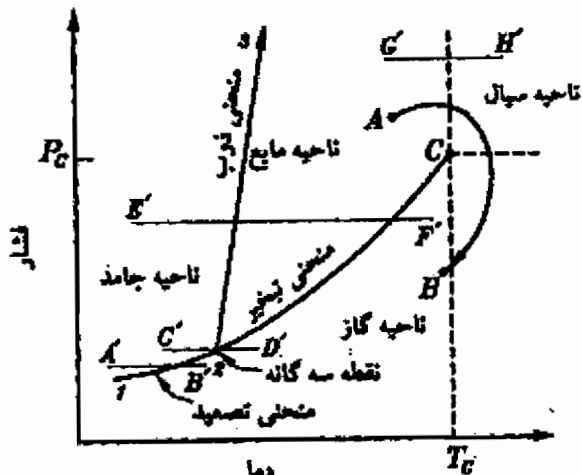
شکل (۳-۲): نمودار T-v مربوط به یک ماده خالص



شکل (۳-۳): نمودار P-v برای یک ماده خالص

نمودارهایی که تاکنون بررسی شد، فقط تعادل فازهای بخار و مایع را نشان می‌دهند. اما این نمودارها را می‌توان به سادگی گسترش داد تا شامل فاز جامد و همچنین نواحی اشباع جامد - بخار و جامد - مایع نیز بشوند.

شکل (۳-۴) نمودار فشار - دما برای یک ماده خالص را نشان می‌دهد نکات قابل توجه در این شکل، عبارتند از:



شکل (۳-۴): نمودار P-T برای یک جسم خالص



الف) هر یک از سه منحنی ۱-۲ و ۲-۳ و ۲-C مرز بین دو فاز برای یک ماده خالص می‌باشند.  
ب) هر سه منحنی در نقطه سه گانه تلاقی می‌نمایند که در آن هر سه فاز در تعادل همزیست می‌باشند. نقطه سه گانه نامتغیر است.  
ج) چنانچه دستگاه در خطوط بین دو فاز قرار گیرد، متغیر یگانه نامیده می‌شود (درجه آزادی = 1)، در حالی که در نواحی تک فاز متغیر دو گانه خواهد بود. (درجه آزادی = 2)

د) منحنی ۲-۳ به طور نامحدودی ادامه می‌یابد ولی منحنی تبخیر در نقطه بحرانی C خاتمه می‌یابد که مختصات آن دمای بحرانی  $T_c$  و فشار بحرانی  $P_c$  می‌باشد. بالاترین دما و فشار که در آن یک ماده خالص می‌تواند در تعادل مایع - بخار موجود باشد را نقطه بحرانی می‌گویند.

ه) ناحیه نقطه‌چین که با ناحیه سیال معین گردیده است نه گاز است و نه مایع؛ زیرا هیچ یک از تعاریف این دو فاز را در بر نمی‌گیرد. در ناحیه بحرانی حجم مولی ثابت و برابر  $V_c$  می‌باشد.

و) جامدی در حالت  $A'$  در شکل (۳-۴) را در نظر بگیریم. وقتی درجه حرارت افزایش می‌یابد ولی فشار (که کمتر از فشار نقطه سه‌گانه است) ثابت باقی می‌ماند، ماده مستقیماً از فاز جامد به فاز بخار تبدیل می‌شود. در طول خط فشار ثابت  $E'F'$  ماده ابتدا در درجه حرارت معینی از فاز جامد به فاز مایع تبدیل می‌شود و سپس در درجه حرارتی بالاتر از فاز مایع به بخار می‌رود. خط فشار ثابت  $C'D'$  از نقطه سه گانه عبور می‌کند و تنها در نقطه سه گانه، هر سه فاز می‌توانند در تعادل باشند. در فشار بالاتر از فشار بحرانی، نظیر خط  $GH'$  تمایز مشخصی بین فازهای مایع و بخار مشاهده نمی‌شود.

شکل (۳-۴) هیچ اطلاع حجمی به ما نخواهد داد. در عوض، اگر در ناحیه سمت راست فاز جامد در نمودار (۳-۴) خطوط دما ثابتی را رسم کنیم و در هر دمایی، فشار را برحسب حجم مولی یا ویژه رسم نماییم نمودار فشار حجم (۳-۵) حاصل می‌گردد. موارد قابل بررسی عبارتند از:

الف) خطوطی که با علامت  $T_1$  و  $T_2$  مشخص شده‌اند، خطوط دما ثابت در دمای بالاتر از  $T_c$  می‌باشند و در نتیجه مرز فاز را قطع نمی‌نمایند و ملایم می‌باشند.

ب) در دماهای پایین‌تر از  $T_c$ ، قسمت‌های افقی خطوط، دما ثابت معرف تغییر فاز از مایع به گاز می‌باشند و فشار ثابتی که این انتقال فاز صورت می‌گیرد، بنام فشار بخار خوانده می‌شود.

ج) خطوط دمای ثابت در ناحیه مایع دارای شیب خیلی تند می‌باشند؛ زیرا حجم مایعات با تغییر زیاد در فشار، تغییر اندکی از خود نشان می‌دهند.

چنانچه حجم به عنوان تابعی از دما و فشار ملاحظه شود: (به عنوان یک معادله حالت)

$$V = V(T, P)$$

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \quad (3-2)$$

در معادله اخیر مشتقات جزئی دارای معانی فیزیکی بوده و برای مایعات به دو خاصیت عمومی مربوط می‌شوند:  
(۱) ضریب انبساط حجمی:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3-3)$$

۲- ضریب تراکم هم‌دما:

$$k = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3-4)$$

از جای‌گذاری این معادلات در معادله (۳-۲) خواهیم داشت:

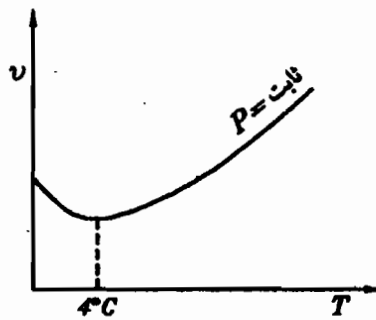
$$\frac{dV}{V} = \beta dT - k dP \quad (3-5)$$

برای مایعات  $k$  و  $\beta$  مقادیر کوچکی هستند و این مبنای حالت ایده‌آل سیالات تراکم‌ناپذیر می‌باشد؛ زیرا این مقادیر کوچک را صفر در نظر می‌گیرند. برای سیالات واقعی  $\beta$  و  $k$  توابع ضعیفی از دما و فشار می‌باشند و داریم:

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - k(P_2 - P_1) \quad (3-6)$$

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \beta/k \quad (3-7)$$

نکته: آب در  $4^\circ\text{C}$  حداقل حجم و بیش‌ترین جرم حجمی را دارد. اگر نمودار حجم - دما را برای آب رسم کنیم، نموداری مطابق شکل خواهیم داشت:



شکل (۳-۵): نمودار  $v-T$  برای یک ماده خالص

بنابراین، برای آب می‌توان نوشت:

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \rightarrow \begin{cases} T < 4^\circ\text{C} , \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P < 0 \rightarrow \beta < 0 \\ T = 4^\circ\text{C} , \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0 \rightarrow \beta = 0 \\ T > 4^\circ\text{C} , \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P > 0 \rightarrow \beta > 0 \end{cases}$$

مثال: مقادیر ضریب انبساط حجمی  $\left( \beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right)$  و ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما  $\left( k = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right)$  برای یک گاز ایده‌آل برابر است با:

$$k = \frac{1}{P}, \beta = \frac{1}{T} \quad (۴)$$

$$k = T, \beta = P \quad (۳)$$

$$k = \frac{1}{T}, \beta = \frac{1}{P} \quad (۲)$$

$$k = P, \beta = T \quad (۱)$$

حل:

$$PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P}, \begin{cases} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} \\ \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \end{cases}$$

با جای‌گذاری در روابط  $\beta$  و  $k$  خواهیم داشت:

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad k = \frac{1}{P}$$

گزینه ۲ درست است.

**مثال:** مخلوطی از بخار و مایع در فشار 150KPa و با کیفیت  $x=0.8$  در یک سیلندر و پیستون محبوس می‌باشد. حال در فشار ثابت به مخزن حرارت می‌دهیم تا کل مخلوط به بخار اشباع تبدیل شود. اگر جرم مخلوط اولیه برابر 4kg باشد، کل گرمای داده شده بر حسب kJ برابر است با:

$$150\text{KPa} : \begin{cases} h_f = 180 \text{ kJ/kg} \\ h_g = 2400 \text{ kJ/kg} \end{cases}$$

(۱) 2064      (۲) 444      (۳) 1776      (۴) 516

**حل:** چون فشار ثابت است، پس، می‌توان نوشت:

$$Q = \Delta H = m(h_2 - h_1) = m\{h_g - [xh_g + (1-x)h_f]\}$$

$$Q = m[(1-x)h_g - (1-x)h_f] = m(1-x)(h_g - h_f)$$

$$Q = 4(1-0.8)(2400-180) = 1776 \text{ kJ}$$

گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

**مثال:** مخلوطی از بخار و مایع به جرم 4kg در یک مخزن به حجم 8lit قرار دارد. فشار مخلوط در این حالت 200KPa است. آنتالپی کل مخلوط در این حالت برابر است با:

$$200\text{KPa} \begin{cases} v_f = 0.001 \text{ m}^3/\text{kg} & , & v_g = 0.01 \text{ m}^3/\text{kg} \\ h_f = 100 \text{ kJ/kg} & , & h_g = 2000 \text{ kJ/kg} \end{cases}$$

(۱) 311.1      (۲) 1311.1      (۳) 480      (۴) 1244.4

**حل:** از حجم مخزن و جرم اولیه می‌توان حجم ویژه اولیه را محاسبه کرد:

$$v_1 = \frac{V}{m} = \frac{8 \times 10^{-3}}{4} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_1 = x_1 v_{g1} + (1-x_1) v_{f1} \rightarrow 2 \times 10^{-3} = x(0.01) + (1-x)0.001 \rightarrow x_1 = 0.1111$$

$$h_1 = x_1 h_{g1} + (1-x_1) h_{f1} \rightarrow h_1 = 311.1 \text{ kJ/kg}$$

$$H_1 = m h_1 = 4 \times 311.1 = 1244.4 \text{ kJ}$$

گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

## معادله ویریال

در یک دمای ثابت T با افزایش فشار، حجم کاهش می‌یابد. بنابراین، می‌توان حاصل ضرب فشار در حجم را در امتداد یک دمای ثابت با یک بسط سری توانی P نوشت:

$$PV = a + bP + cP^2 + \dots \quad (۳-۸)$$

با فرض این‌که  $c = aC'$  و  $b = aB'$  و ..... خواهیم داشت:

$$PV = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots) \quad (۳-۹)$$

در فشارهای پایین می‌توان از جملات ترم دوم به بعد صرف‌نظر کرد. با افزایش فشار، تعداد ترم‌های لازم بیش‌تر خواهد شد. توجه کنید که ثابت اول معادله  $a$  تابع مشابهی از دما برای همه مواد است ولی  $B'$  و  $C'$  و ..... توابعی از دما بوده و بستگی به نوع مواد شیمیایی دارند. یعنی در حد هنگامی که فشار به سمت صفر میل می‌کند حاصل ضرب فشار در حجم برای همه گازها مقدار مشابهی است:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = (PV)^* = a = f(T) \quad (3-10)$$

ساده‌ترین رابطه‌ای که تابعیت  $a$  از دما را نشان می‌دهد، به صورت زیر می‌باشد:

$$a = RT \quad (3-11)$$

که  $R$  ثابت تناسب و همان ثابت عمومی گازها می‌باشد. با جای‌گذاری این مقدار خواهیم داشت:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (3-12)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (3-13)$$

برای یک گاز معین ضرایب ویریا فقط توابعی از دما هستند. در فرمول بالا ترم  $B/V$  محاسبه نیروهای مولکولی بین دو مولکول، ترم  $C/V^2$  به حساب نیروی مولکولی بین سه مولکول و غیره گذارده می‌شود و هم‌چنین:

$$B' = B/RT \quad (3-14)$$

$$C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2} \quad (3-15)$$

$B$  برای یک گاز معین فقط تابعی از دماست و در حالت کلی، توابعی از طبیعت گاز و دما می‌باشد.

در صورتی که نیروهای بین مولکولی در یک گاز موجود نباشند، ضرایب دوم به بعد ویریا صفر شده و گاز یک گاز آرمانی خواهد بود.

$$Z = 1 \quad \text{or} \quad PV = RT$$

در گازهای حقیقی این نیروها موجودند ولی در حد، هنگامی که فشار در دمای ثابت کاهش می‌یابد، حجم بی‌نهایت شده و معادله حالت ویریا به معادله گازهای آرمانی تبدیل می‌گردد؛ پس توجه کنید که در ضرایب ویریا تغییری رخ نمی‌دهد، بلکه حجم افزایش می‌یابد.

**نکته:** گازهای ایده‌آل گازهایی هستند که دارای خواص زیر می‌باشند:

(۱) نیروهای بین مولکولی صفر می‌باشد.

(۲) حجم مولکول‌ها در مقایسه با حجم گاز قابل صرف‌نظر کردن می‌باشد.

(۳) در گازهای ایده‌آل، ضریب ژول - تامسون صفر است.

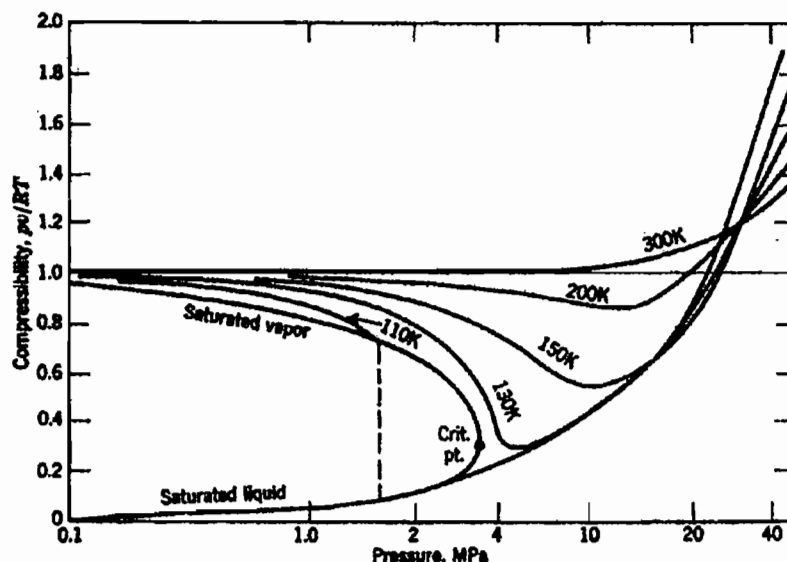
(۴) در گازهای ایده‌آل حجم پس ماند  $\left( \alpha = \frac{RT}{P} - \bar{v} \right)$  صفر است.

(۵) در گازهای ایده‌آل، ضرایب دوم به بعد ویریا صفر بوده و ضریب تراکم‌پذیری برابر یک می‌باشد.

(۶) در گازهای ایده‌آل آنتالپی و انترژی داخلی فقط تابع دما می‌باشند.

## اصل حالات متناظر دو پارامتری

در گازهای ایده‌آل، ضریب تراکم‌پذیری برابر واحد می‌باشد در صورتی که برای گازهای حقیقی، ضریب تراکم‌پذیری باید مد نظر قرار گیرد. شکل (۳-۶) نشان‌دهنده منحنی‌های تراکم‌پذیری برای نیتروژن است. با توجه به نمودار می‌توان نکات زیر را مطرح کرد:



شکل (۳-۶): نمودار تراکم‌پذیری نیتروژن

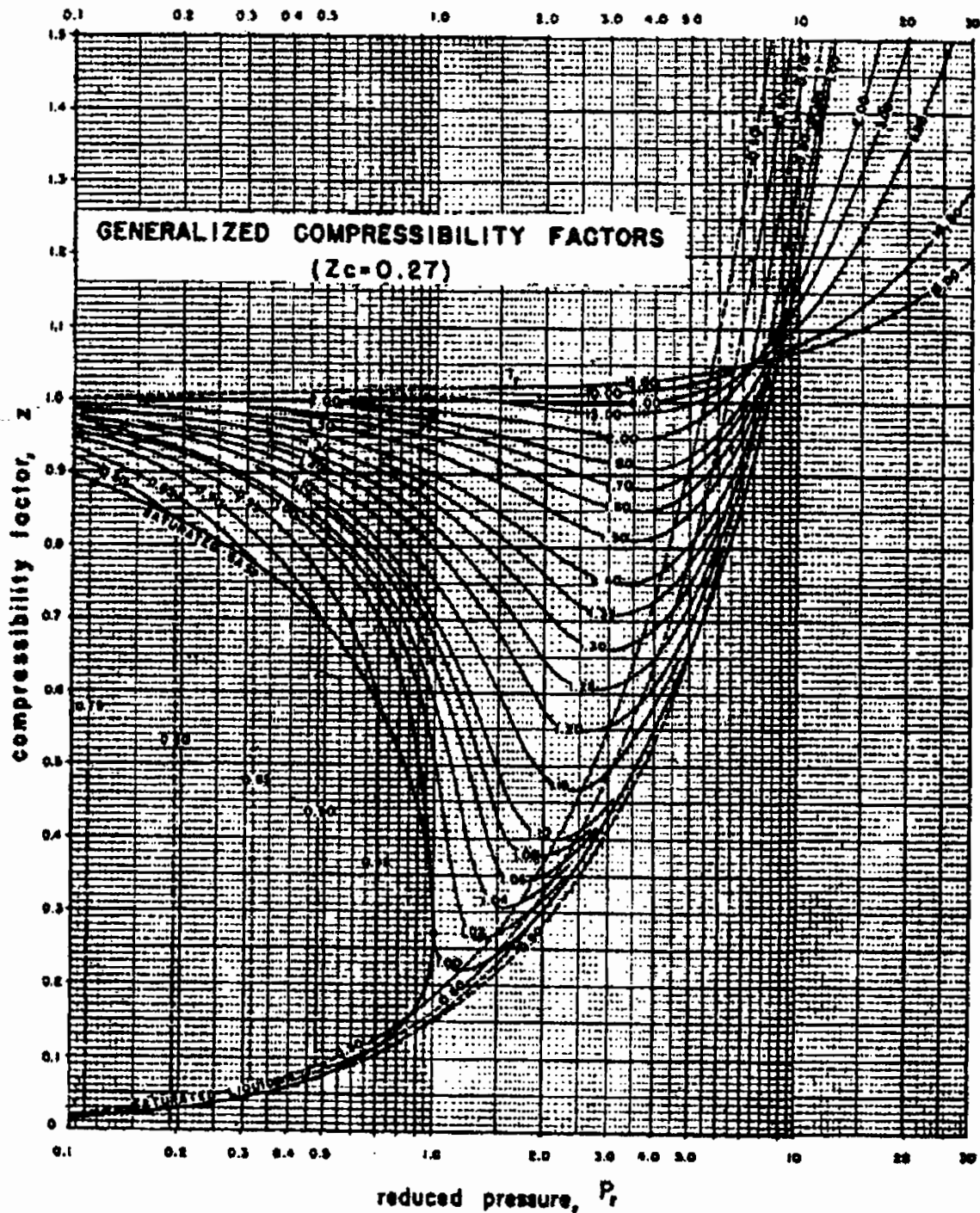
- در همه درجات حرارت وقتی  $P \rightarrow 0$  آن‌گاه  $Z \rightarrow 1$  میل خواهد کرد. یعنی هنگامی که فشار به صفر نزدیک می‌شود، رفتار گاز به رفتار پیش‌بینی شده با معادله حالت گاز ایده‌آل نزدیک خواهد شد.
- در دمای  $300^\circ\text{K}$  و بالاتر، تا فشاری حدود  $10\text{MPa}$  ضریب تراکم‌پذیری، نزدیک به واحد خواهد بود و این بدان معنی است که معادله حالت گاز ایده‌آل را می‌توان برای نیتروژن در این محدوده با دقت قابل ملاحظه‌ای به کار برد.
- در یک فشار ثابت، با کاهش درجه حرارت انحراف از حالت گاز ایده‌آل بیش‌تر شده و چگالی افزایش می‌یابد. برای گازهای دیگر نیز تغییرات  $Z$  نسبت به درجه حرارت و فشار، حداقل از نظر کیفی شبیه رفتار نیتروژن است. برای ارزیابی این رابطه، درجه حرارت موردنظر را بر درجه حرارت بحرانی آن ماده تقسیم می‌کنیم تا حاصل تقسیم که مرسوم به درجه حرارت کاهیده،  $T_r$  می‌باشد، به دست آید. به همین ترتیب، حاصل تقسیم فشار موردنظر بر فشار بحرانی را فشار کاهیده  $P_r$  گویند. حال، اگر نمودار  $Z$  بر حسب  $P_r$  را در ازای مقادیر مختلف  $T_r$  رسم کنیم، نموداری به دست خواهد آمد که تا حد قابل ملاحظه‌ای، بیان‌گر رفتار بسیاری از گازهای مختلف خواهد بود.

نکته‌ای که بدین طریق مشخص می‌گردد، این است که وقتی که چندین نمودار از  $Z$  در مقابل  $P_r$  برای تعدادی از مواد مختلف رسم شود، نمودارها بسیار شبیه به هم هستند. حاصل این عمل، تهیه نمودارهای عمومی ضریب تراکم‌پذیری است. این رفتار مواد خالص را که منجر به نمودارهای عمومی ضریب تراکم‌پذیری می‌شوند گاهی قانون حالات متناظر می‌نامند و بدین صورت بیان می‌گردد:

$$v_r = f(P_r, T_r) \quad (3-16)$$

این بدان معنی است که اگر قانون حالات متناظر دقیق باشد، رابطه‌ی تابعی یگانه‌ای بین  $P_r, T_r, v_r$  وجود دارد که می‌تواند برای تمام مواد کاربرد داشته باشد.

نمودار عمومی ضریب تراکم‌پذیری در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. از نمودار مربوطه می‌توان نتایج زیر را به‌دست آورد:



شکل (۷-۳): نمودار عمومی ضریب تراکم‌پذیری

۱. در فشارهای خیلی کم ( $P_r \ll 1$ ) و با صرف‌نظر از دما، با دقت مناسبی می‌توان رفتار گاز را شبیه رفتار گاز ایده‌آل فرض کرد.
۲. در دماهای بالاتر ( $T_r \gg 1$ ) و با صرف‌نظر از فشار با دقت مناسبی می‌توان رفتار گاز را شبیه گاز ایده‌آل فرض کرد.
۳. در مجاورت نقطه بحرانی، انحراف گاز از رفتار ایده‌آل، به بیش‌ترین مقدار خود می‌رسد.
۴. به کار بردن دو عامل  $P_c$  و  $T_c$  در تهیه نمودارهای عمومی، الزاماً برای تمام مواد در نقطه بحرانی یک مقدار مشترک برای ضریب تراکم‌پذیری را مشخص می‌کند. از شکل (۷-۳)،  $Z_c$  معادل 0.27 در نظر گرفته شده است.

## حجم کاهیده و دمای بویل

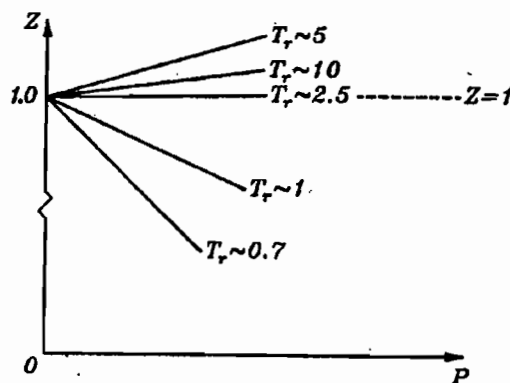
یکی از عوامل مهم در تشریح رفتار گاز حقیقی نسبت به گاز ایده آل، حجم کاهیده است که به صورت زیر تعریف می شود:

حجم گاز حقیقی - حجم گاز ایده آل = حجم کاهیده

$$\alpha = \frac{\bar{R}T}{P} - \bar{v} \quad (3-17)$$

بدیهی است که  $\alpha$  همواره برای گاز ایده آل صفر است.

به منظور آگاهی یافتن از رفتار گاز ایده آل در چگالی کم، بخش فشار پایین نمودار تراکم پذیری را با جزئیات بیش تری بررسی می کنیم. این رفتار در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.



شکل (۳-۸): ناحیه فشار پایین نمودار تراکم پذیری

خطوط هم‌دما در این ناحیه، خطوط مستقیم هستند و شیب آن‌ها اهمیت خاص دارد. همان‌طور که از شکل (۳-۷) پیداست؛ شیب خطوط با افزایش  $T_r$  تا رسیدن  $T_r$  به مقدار حداکثر خود، در حدود ۵، افزایش می‌یابد و سپس شیب خط به سمت خط  $Z=1$  برای درجه حرارت‌های بالاتر، کم می‌شود. به ازای درجه حرارت منفرد که حدود ۲.۵ برابر درجه حرارت بحرانی است:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (3-18)$$

این دما را دمای بویل (Boyle) ماده می‌نامند. این دما، تنها درجه حرارتی است که در آن گاز رفتاری دقیقاً مشابه گاز ایده آل از خود نشان می‌دهد، زیرا دیگر خطوط هم‌دما با شیب مخالف صفر به سمت فشار صفر میل می‌کنند.

برای توضیح این مطلب، حجم باقیمانده  $\alpha$  را مورد توجه قرار می‌دهیم:

$$\alpha P = \bar{R}T - P\bar{v} \quad (3-19)$$

وقتی  $P \rightarrow 0$ ،  $\bar{R}T \rightarrow P\bar{v}$  با وجود این  $\alpha$  مساوی صفر نیست. معادله (۳-۱۸) را می‌توان به این شکل نوشت:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{RT} \lim_{P \rightarrow 0} (\alpha) \quad (3-20)$$

از این معادله، مشخص است که فقط و فقط در دمای بویل،  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$  مساوی صفر می‌باشد. در نتیجه، فقط در دمای بویل است که

وقتی  $P \rightarrow 0$ ،  $\alpha$  مساوی صفر خواهد شد.

## نکات مهم:

۱. دمای بویل تنها دمایی است که در آن گاز رفتاری دقیقاً مشابه گاز ایده‌آل از خود نشان می‌دهد.
۲. دمای بویل ماده‌ای که از نمودار عمومی تراکم‌پذیری پیروی می‌کند 2.5 برابر دمای بحرانی می‌باشد.
۳. دمای بویل، دمایی است که در آن حجم باقیمانده گازهای غیر کامل وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند، برابر صفر می‌شود.
۴. طبق اصل حالات متناظر دو پارامتری، تمام سیالات در  $T_r$  و  $P_r$  یکسان  $Z$  یکسان خواهند داشت.
۵. اگر نمودار ضریب تراکم‌پذیری ( $Z$ ) را بر حسب فشار برای یک گاز، مورد بررسی قرار دهیم برای ایزوترم‌های مختلف خطوطی از  $Z=1$  برای فشار صفر آغاز شده و در حوزه فشار پایین خطی می‌باشند با استفاده از معادله (۳-۱۲):

$$\frac{dZ}{dP} = B' + 2C'P + 2D'P^2 + \dots \quad (3-21)$$

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = B' \quad (3-22)$$

پس می‌توان گفت دمای بویل دمایی است که در آن، ضریب دوم ویربال وقتی فشار به سمت صفر میل می‌کند، برابر صفر می‌شود.

## معادلات درجه سوم حالت

معادلات درجه سوم، در واقع ساده‌ترین معادلاتی هستند که قادر به بیان رفتار مایع و بخار هر دو می‌باشند.

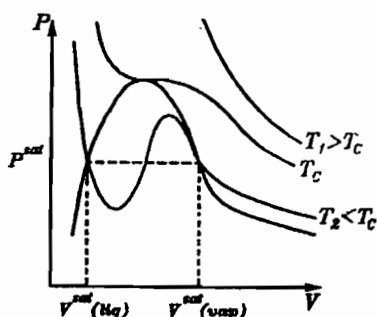
اولین معادله حالت عمومی درجه سوم معادله واندروالس است:

$$\left( P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (3-23)$$

ثابت‌های مثبت  $a$  و  $b$  مشخصه هر گاز به خصوص است. جمله  $\frac{a}{v^2}$  به منظور به حساب آوردن نیروهای جاذبه بین مولکول‌هاست که این نیروها موجب می‌شوند فشار کمتری توسط گاز حقیقی نسبت به گاز ایده‌آل اعمال شود. ثابت  $b$  به منظور به حساب آوردن حجم معین مولکول‌هاست که موجب بزرگ‌تر شدن حجم گاز حقیقی نسبت به حجم گاز ایده‌آل می‌شود. توجه کنید که رفتار معادلات حالت در ناحیه دو فاز غیر واقعی است.

در حالت تحت کنترل، کاهش فشار بر روی یک مایع سبب تبخیر نمی‌گردد و فاز مایع تا فشاری پایین‌تر از فشار بخار ایستادگی خواهد نمود (مایع سوپرکریستال). هم‌چنین، بخار در چنین شرایطی تا فشارهای بالاتر از فشار بخار در مقابل مایع شدن ایستادگی خواهد کرد (بخار مادون سرد)

معادله واندروالس نیز مانند سایر معادلات درجه سوم حالت، دارای سه ریشه برای حجم خواهد بود که با توجه به شکل (۳-۹) خصوصیات آن به صورت زیر است:



شکل (۳-۹): ایزوترم‌های حاصل از یک معادله حالت درجه سوم



- وقتی دما از دمای بحرانی بزرگتر است، حل معادله واندروالس برای حجم در هر مقدار مثبتی از فشار فقط یک ریشه مثبت واقعی را حاصل می‌نماید.

- در دمای بحرانی معادله واندروالس در فشار بحرانی، دارای سه ریشه است که هر سه معادل حجم بحرانی می‌باشند.

- برای دماهای پایین‌تر از  $T_c$  در فشارهای بالا فقط یک ریشه ولی در فشارهای پایین، سه ریشه وجود خواهد داشت که ریشه وسطی اهمیت فیزیکی ندارد. ریشه کوچک‌تر حجم مایع و ریشه بزرگ‌تر، حجم بخار می‌باشد. در این حالت فشار معادل فشار بخار است. نمودار P-v برای معادلات حالت درجه سوم در نقطه بحرانی دارای یک خمیدگی افقی است که در آن:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

با حل معادلات فوق، ثابت‌های معادلات واندروالس (a, b) به صورت توابعی از فشار بحرانی  $P_c$  و دمای بحرانی  $T_c$  حاصل می‌شوند:

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} = 3P_c v_c^2 \quad (3-24)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{v_c}{3} \quad (3-25)$$

همان‌طور که از معادلات بالا مشخص است، a و b مثبت بوده و فقط تابع جنس و ماهیت گاز می‌باشند. از معادله (3-25) می‌توان نوشت:

$$\frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (3-26)$$

$$Z_c = \frac{3}{8} \quad (3-27)$$

برای گازی که از معادله واندروالس پیروی می‌کند، ضرب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی  $\frac{3}{8}$  می‌باشد.

یکی دیگر از معادلات حالت درجه سه معادله ردلیش - کوانگ می‌باشد:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^2 v(v+b)} \quad (3-28)$$

## معادلات تعمیم یافته برای گازها

معادلات حالتی که ضرب تراکم‌پذیری را به عنوان تابعی از دمای نقصانی و فشار نقصانی بیان می‌نمایند، تعمیم یافته نامیده می‌شوند زیرا کاربرد آن‌ها برای همه گازها بوده و عمومیت دارند. مزیت یک معادله تعمیم یافته این است که پیش‌بینی مقادیر خواص را برای گازها از اطلاعات محدود امکان‌پذیر می‌نمایند.

بر اساس اصل حالات متناظر دو پارامتری تمام گازها زمانی که در دمای نقصانی ( $T_r = T/T_c$ ) مشابه و فشار نقصانی ( $P_r = P/P_c$ ) مشابه مقایسه شوند، دارای ضریب تراکم‌پذیری مشابه خواهند بود.

با وجود پیشرفت‌هایی که در نتایج معادلات تعمیم یافته ملاحظه می‌گردد، خطای مشاهده شده به جز برای سیالات ساده‌ای چون کریپتون قابل توجه است. لذا پیشرفت قابل توجهی به وسیله معرفی پارامتر سومی به نام ضریب بی‌مرکزی ( $\omega$ ) صورت گرفته است. ضریب بی‌مرکزی یک مشخصه ساختمان مولکولی است.

ضریب بی‌مرکزی برای یک ماده شیمیایی بر حسب فشار بخارش تعریف می‌گردد. نظر به این‌که لگاریتم فشار بخار یک سیال خالص تقریباً با معکوس دمای مطلق، خطی است، ممکن است چنین نوشته شود:

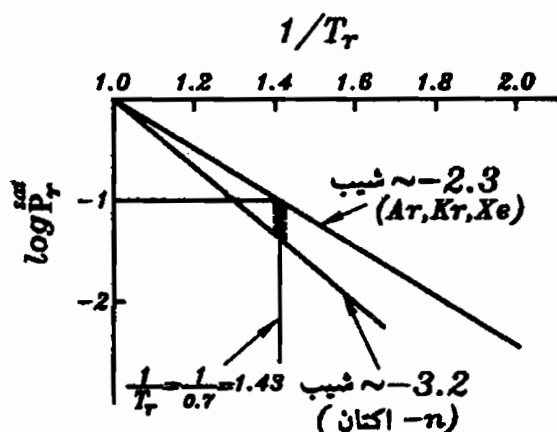
$$\log P_r^{\text{sat}} = a - \frac{b}{T_r} \quad (3-29)$$

که در آن  $P_r^{sat}$  فشار بخار کاهیده و  $T_r$  دمای کاهیده است. چون منحنی فشار بخار در نقطه بحرانی پایان می‌یابد؛ لذا  $a=b$  بوده و خواهیم داشت:

$$\log P_r^{sat} = a \left( 1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (3-30)$$

از این رو  $\log P_r^{sat}$  بر حسب  $\frac{1}{T_r}$  به صورت خط مستقیم می‌باشد.

اگر اصل حالات متناظر دقیق بود، تمام اجسام یک منحنی فشار بخار کاهیده داشتند و  $a$  برای تمام اجسام یکسان می‌شد. تجربه نشان می‌دهد که چنین چیزی صحت نداشته و شیب  $a$  برای هر جسم، مقدار معینی است.



شکل (۱۰-۳): وابستگی تقریبی فشار بخار کاهیده به دما

برای آرگون، کریپتون و گزنون داده‌های مربوطه بر روی یک منحنی فشار بخار کاهیده قرار دارند و منحنی در  $T_r = 0.7$  از نقطه  $\log P_r^{sat}$  می‌گذرد. از شکل (۱۰-۳) واضح است که موقعیت منحنی فشار بخار کاهیده برای یک سیال اختلاف بین مقدار  $\log P_r^{sat}$  برای آن سیال و برای گازهای آرگون، کریپتون و گزنون در  $T_r = 0.7$  مشخص می‌شود. این اختلاف را ضریب بی‌مرکزی می‌گویند:

$$\omega = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (3-31)$$

نکته: مقدار  $\omega$  برای گازهای نجیب نظیر آرگون، کریپتون و گزنون برابر صفر می‌باشد

### اصل حالات متناظر سه پارامتری

تمام سیالاتی که دارای مقدار ضریب بی‌مرکزی مشابه هستند، دارای مقدار مشابهی از ضریب تراکم‌پذیری هستند؛ در صورتی که در دمای نقصانی و فشار نقصانی مشابه مقایسه گردند.

معادله ضریب تراکم‌پذیری به‌دست آمده توسط پیترز به شکل زیر است:

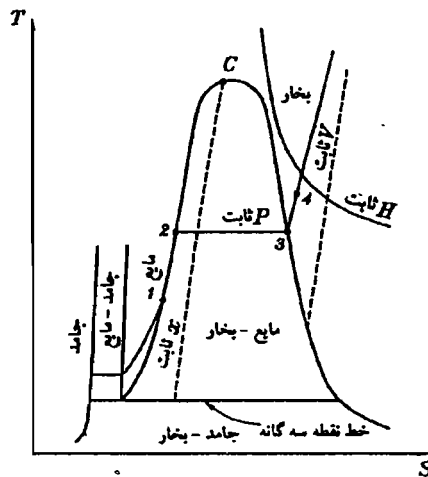
$$Z = Z^0 + \omega Z^1 \quad (3-32)$$

که در این معادله  $Z^0$  و  $Z^1$  توابع پیچیده‌ای از دمای نقصانی و فشار نقصانی هستند.

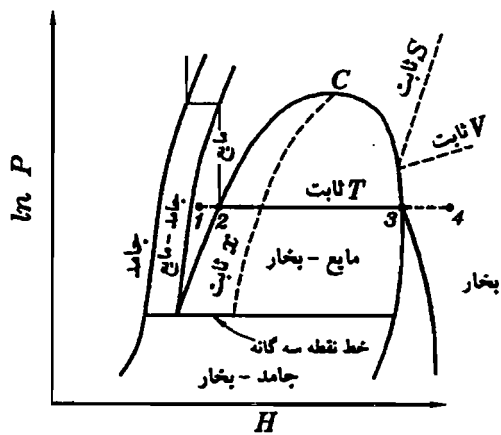
معادله پیترز نتایج معتبری را برای گازهایی که غیر قطبی و یا نسبتاً قطبی هستند؛ ارائه می‌نماید.

### سایر نمودارهای ترمودینامیکی

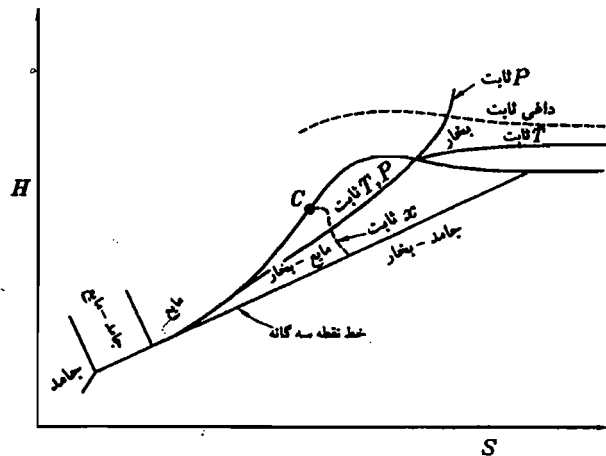
عمومی‌ترین نمودارهای توابع ترمودینامیکی نمودارهای T-S و P-H و H-S هستند که نمودار آخری به نمودار مولیر مشهور است. در این نمودارها مناطق دوفازی بر روی مساحت‌ها جای می‌گیرند و نقطه سه‌گانه به صورت یک خط ظاهر می‌گردد.  
نکته: خطوط فشار ثابت در نمودار مولیر دارای شیب و انحنای مثبت هستند.



شکل (۱۱-۳): نمودار T - S



شکل (۱۲-۳): نمودار P - H



شکل (۱۳-۳): نمودار مولیر

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل سوم»

۱ - مقداری آب صفر درجه را گرما داده به آب  $100^{\circ}\text{C}$  تبدیل می‌کنیم. چگالی آن در این تحول چگونه تغییر کرده است؟

(۱) پیوسته افزایش می‌یابد. (۲) پیوسته کاهش می‌یابد.

(۳) ابتدا کاهش، سپس افزایش می‌یابد. (۴) ابتدا افزایش، سپس کاهش می‌یابد.

۲ - بخار آب در درجه حرارت  $-5^{\circ}\text{C}$  داخل سیلندر و پیستونی در فشار کم قرار دارد. طی یک پروسه، دما ثابت، فشار درون ظرف را تدریجاً افزایش می‌دهیم، پروسه‌ای که بخار آب طی می‌کند این است که:

(۱) ابتدا مایع و سپس جامد می‌گردد. (۲) ابتدا جامد و سپس مایع می‌گردد.

(۳) از گاز به جامد تبدیل می‌گردد. (۴) از گاز به مایع تبدیل می‌گردد.

۳ - مخزنی به حجم  $0.015\text{m}^3$  دارای  $6\text{kg}$  آب مایع و بخار در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. سپس به مخزن حرارت داده می‌شود. سطح آب

در مخزن.....  
 $v_c = 0.0032 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$  ,  $P_c = 22.09\text{MPa}$  ,  $T_c = 374.14^{\circ}\text{C}$

(۱) پایین می‌رود. (۲) بالا می‌آید.

(۳) تغییر نمی‌کند. (۴) در ابتدا بالا آمده و سپس با ایجاد بخار پایین می‌رود.

۴ - برای سنجش میزان انحراف یک گاز واقعی از گاز ایده‌آل فاکتوری به نام ضریب تراکم‌پذیری تعریف می‌شود که برابر است با:

(۱)  $Z = RT - PV$  ، که برای کلیه دماها به ازای  $P \rightarrow 0$  به سمت واحد میل می‌کند.

(۲)  $Z = \frac{PV}{RT}$  ، که برای کلیه دماها به ازای  $P \rightarrow 0$  به سمت واحد میل می‌کند.

(۳)  $Z = \frac{PV}{RT}$  ، که برای کلیه دماها به ازای  $T \rightarrow 0$  به سمت واحد میل می‌کند.

(۴)  $Z = PV - RT$  ، که برای کلیه دماها به ازای  $P \rightarrow 0$  به سمت واحد میل می‌کند.

۵ - یک سیلندر و پیستون بدون اصطکاک آب‌بندی شده و غیرعایق محتوی یک کیلوگرم بخار اشباع با کیفیت صددرصد در دمای محیط می‌باشد. بر روی پیستون به اندازه کافی وزنه وجود دارد و دستگاه از هر نظر در تعادل با محیط است. حال یک وزنه بسیار

کوچک به وزنه‌های روی پیستون اضافه می‌کنیم. کدام یک از احکام زیر دقیقاً و به طور کامل صحیح است؟

(۱) به دنبال افزایش بسیار کم فشار، دما نیز به مقدار کمی افزایش می‌یابد و کمی مایع به وجود می‌آید.

(۲) در نهایت درون سیلندر بخار اشباع با کیفیت بسیار کم خواهیم داشت.

(۳) مقدار بسیار کمی از بخار مایع خواهد شد ولی دما ثابت باقی خواهد ماند.

(۴) در نهایت، درون سیلندر مایع فشرده خواهیم داشت.

۶ - یک سیستم دو جزیی در حالت تعادل مایع - بخار است. مقداری از جزو ۱ خالص به سیستم اضافه کرده و دما و فشار را در

مقادیر اولیه تثبیت می‌نماییم. پس از رسیدن به تعادل:

(۱) ترکیب فاز بخار تغییر کرده ولی ترکیب فاز مایع تغییر نمی‌کند.

(۲) ترکیب فاز مایع تغییر کرده ولی ترکیب فاز بخار تغییر نمی‌کند.

(۳) ترکیب هر دو فاز ثابت می‌ماند.

(۴) ترکیب هر دو فاز تغییر می‌کند.

۷- مخلوطی از دو فاز مایع و بخار آب در یک ظرف صلب و بسته را در نظر بگیرید. به آن حرارت می‌دهیم، در این فرآیند..... می‌شود.

- (۱) مقدار بخار زیاد (۲) تغییر آنتالپی با تغییر انرژی داخلی برابر  
(۳) مقدار مایع زیاد (۴) اگر حجم مخصوص از مقدار بحرانی کمتر باشد، مقدار مایع زیاد

۸- آب خالصی به صورت دو فازی (مایع و بخار) در ظرف صلبی قرار دارد. درجه حرارت آن را از  $T_1$  تا  $T_2$  افزایش می‌دهیم. در صورتی که حجم مخصوص آب داخل ظرف با حجم مخصوص بحرانی آب برابر باشد آب طی این فرآیند به کدام صورت زیر در خواهد آمد؟  
( $T_2, T_2 < T_c$ )

- (۱) مایع و یک فازی (۲) بخار و یک فازی (۳) دو فازی می‌ماند (۴) بخار با فشار نامعین

۹- آنتالپی تشکیل بخار آب، نسبت به آنتالپی تشکیل آب در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار یک اتمسفر، مطابق کدام است؟

- (۱)  $u_f - u_g$  (۲)  $h_f - h_g$  (۳)  $h_g - h_f$  (۴)  $u_g - u_f$

۱۰- دمای بویل عبارت از دمایی است که در آن:

- (۱) حجم نقصانی گاز برابر صفر باشد.  
(۲) حجم پس ماند گازهای غیر کامل وقتی فشار به سمت صفر می‌رود، برابر بی‌نهایت می‌شود.  
(۳) حجم پس ماند گازهای غیر کامل وقتی فشار به سمت صفر می‌رود، برابر صفر می‌شود.  
(۴) حجم نقصانی گاز برابر 0.5 باشد.

۱۱- اگر واحد  $\beta$  (ضریب انبساط حجمی) را عکس دمای کلونین و واحد  $K$  (ضریب تراکم ایزوترمال) را عکس اتمسفر بگیریم، کدام درست است؟

- (۱)  $\beta = K$  (۲)  $\beta \ll K$  (۳)  $\beta \gg K$  (۴)  $\beta \leq K$

۱۲- در یک گاز واقعی اگر  $Z = \frac{PV}{RT}$  باشد، رابطه  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0$  به ازای کدام مقدار  $\frac{T}{T_c}$  صادق است؟  $T$  و  $T_c$  به ترتیب دما و دمای بحرانی گاز است.

- (۱) 1 (۲) 2.5 (۳) 5 (۴) 10

۱۳- برای یک سیال ضریب تراکم‌پذیری هم‌دما و ضریب انبساط حجمی به ترتیب  $6 \times 10^{-6} (\text{atm})^{-1}$  و  $1.5 \times 10^{-3} (^\circ\text{C})^{-1}$  می‌باشد.

برای این سیال مقدار  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  بر حسب  $\frac{\text{atm}}{^\circ\text{C}}$  برابر است با:

- (۱) 250 (۲) 0.004 (۳)  $9 \times 10^{-9}$  (۴) 200

۱۴- ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی برای گازی که از معادله واندروالس پیروی می‌کند، برابر است با:

- (۱) 0.27 (۲) 0.37 (۳) 1 (۴) برای هر ماده مقدار ثابتی است.

۱۵ - در معادله حالت و اندروالس  $(v-b) = RT \left( P + \frac{a}{v^2} \right)$  برای گازها،

(۱)  $a$  تابعی از فشار می‌باشد. (۲)  $a$  حجم واقعی ملکول‌های گاز می‌باشد.

(۳) ضریب تصحیح برای نیروهای واندروالس می‌باشد. (۴)  $a$  ضریب ویریال می‌باشد.

۱۶ - در نقطه بحرانی یک ماده خالص کدام یک از عبارات زیر صحیح‌تر است؟

$$(1) \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (2) \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad (3) \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = 0 \quad (4) \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = 0$$

۱۷ - به یک ظرف صلب (Rigid) محتوی مایع و بخار اشباع گرما می‌دهیم. کدام یک از احکام زیر همواره صحیح است؟

(۱) دما ثابت باقی می‌ماند و کیفیت همیشه افزایش می‌یابد.

(۲) دما و کیفیت هر دو همیشه افزایش می‌یابند.

(۳) دما همیشه افزایش می‌یابد و کیفیت در بعضی مواقع کاهش می‌یابد.

(۴) دما ثابت باقی می‌ماند و کیفیت در بعضی مواقع کاهش می‌یابد.

۱۸ - مقدار  $1.7\text{kg}$  از یک مایع اشباع در دمای  $85^\circ\text{C}$  در یک ظرف تحت فشار ثابت حرارت داده می‌شود. چنانچه  $1300\text{kJ}$

حرارت به مایع داده شود، کیفیت مخلوط حاصل  $0.35$  می‌شود. گرمای نهان تبخیر مایع در فشار ظرف بر حسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  برابر است

با:

(۴) 21854

(۳) 6314

(۲) 3714

(۱) 765

۱۹ - اگر ماده‌ای در ناحیه سوپر کریتیکال قرار داشته باشد:

(۱) به هیچ طریقی نمی‌توانیم کندانس بکنیم. (۲) می‌توان کندانس کرد.

(۳) گاهی می‌توان کندانس کرد، گاهی نمی‌توان (۴) هیچ‌کدام

۲۰ - در تیوری حالت‌های متناظر سه پارامتری کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

(۱) این تیوری برای گازهای قطبی جواب خوبی می‌دهد.

(۲) پارامتر سوم این تیوری، درجه حرارت کاهیده  $\left( T_r = \frac{T}{T_c} \right)$  می‌باشد.

(۳) پارامتر سوم تیوری  $-1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$  می‌باشد.

(۴) پارامتر سوم تیوری  $1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7}$  می‌باشد.

۲۱ - در صورتی که گازی از معادله حالت ویریال  $Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$  تبعیت کند، حجم پس ماند آن گاز در فشار نزدیک به صفر

برابر است با:

(۴) هیچ‌کدام

(۳)  $\frac{-RT}{B}$

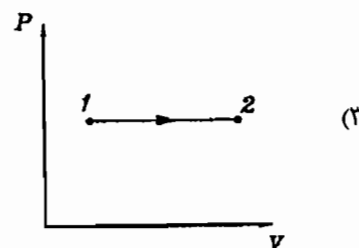
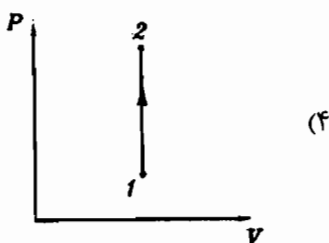
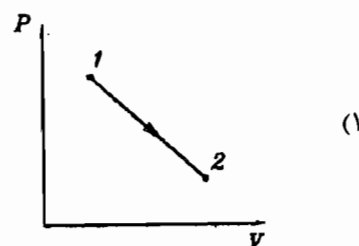
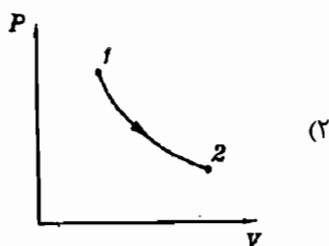
(۲)  $-C$

(۱)  $-B$

۲۲ - عبارت  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T$  از نظر ترمودینامیکی چه مفهومی دارد؟

- (۱) دمای Boyle (۲) تابع افزونی آنتالپی (۳) حجم پس ماند (۴) مفهومی ندارد.

۲۳ - کدام یک از اشکال زیر نمایشگر تحول ایزوترم می باشد؟



۲۴ - اگر تغییر حالت ماده خالص در فشار ثابتی (کمتر از خط فشار سه گانه) انجام گیرد، این تغییر حالت باید:

- (۱) از مایع به بخار یا بالعکس باشد.  
 (۲) از بخار به مخلوط مایع و جامد باشد.  
 (۳) از جامد به مایع یا بالعکس باشد.  
 (۴) از جامد به بخار یا بالعکس باشد.

۲۵ - برای معادله حالت Redlich - Kwong، ضریب تراکم پذیری بحرانی ( $Z_c$ ):

- (۱) برابر یک است.  
 (۲) برای مواد با درجه حرارت بحرانی کمتر، بزرگتر از  $Z_c$  برای مواد با درجه حرارت بحرانی بیش تر است.  
 (۳) برای مواد با درجه حرارت بحرانی بیش تر، بزرگتر از  $Z_c$  برای مواد با درجه حرارت بحرانی کمتر است.  
 (۴) برای کلیه مواد مقدار ثابتی است.

۲۶ - acentric factor ( $\omega$ ) برای کدام گاز صفر است؟

- (۱) سبک (۲) دو اتمی (۳) سه اتمی (۴) نجیب (Noble)

۲۷ - اگر گازی از معادله واندروالس پیروی کند  $\left( P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right)$  دمای بویل (Boyle) آن گاز چه خواهد بود؟

- (۱)  $\frac{b}{aR}$  (۲)  $\frac{a}{bR}$  (۳)  $\frac{ab}{R}$  (۴)  $\frac{a-b}{a^2R}$

۲۸ - مقداری آب را که در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشاری معادل با دو برابر فشار بحرانی قرار دارد، در فشار ثابت حرارت می دهند. در این

صورت:

- (۱) آب در دمایی معادل با دو برابر دمای بحرانی به جوش خواهد آمد.  
 (۲) آب در این شرایط به جوش نخواهد آمد.  
 (۳) آب در دمایی که باید از جدول استخراج شود به جوش خواهد آمد.  
 (۴) آب در دمای بحرانی به جوش خواهد آمد.

۲۹ - گاز اکسیژن مخزنی به حجم 50lit را در فشار 1.5bar و 300°K اشغال نموده است. در صورتی که گاز به آهستگی از مخزن

$$\left( R = 83.14 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

خارج شود تا فشار نصف گردد، جرم گاز باقیمانده در مخزن چند گرم است؟

82 (۴)

48 (۳)

11 (۲)

2 (۱)

۳۰ - کیفیت بخار وقتی ماده، مخلوطی از مایع و بخار باشد برابر است با:

$$\frac{m_L + m_V}{m_V} \quad (۴)$$

$$\frac{m_L + m_V}{m_L} \quad (۳)$$

$$\frac{m_V}{m_L + m_V} \quad (۲)$$

$$\frac{m_L}{m_L + m_V} \quad (۱)$$

۳۱ - در معادله واندروالس،  $(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$  مقادیر a و b چنین می‌باشند:

(۲) مقادیر a, b می‌توانند مثبت یا منفی باشند.

(۱) مقادیر a همواره مثبت و مقادیر b همواره منفی است.

(۴) مقادیر a, b همواره منفی می‌باشند.

(۳) مقادیر a, b همواره مقادیر ثابت مثبت می‌باشند.

۳۲ - مخزن صلب عایقی محتوی یک بخار داغ (سوپرهیت) در یک فشار بالا می‌باشد. شیر خروجی مخزن را باز می‌کنیم تا بخار

خارج شده و فشار داخل مخزن کاهش یابد. کدام یک از احکام زیر کاملاً صحیح است؟

(۱) بخار باقیمانده درون مخزن همیشه بخار داغ خواهد بود.

(۲) تحول خروج بخار از این مخزن را می‌توان یک تحول آدیاباتیک ریورسیبل فرض نمود.

(۳) بخار باقیمانده درون مخزن یک تحول اختناق (تحول ژول تامسون) را طی می‌کند.

(۴) بخار باقیمانده درون مخزن بعضی اوقات بخار اشباع خواهد بود.

۳۳ - ضریب دوم معادله ویریال، برای.....

(۲) کلیه گازها مقدار معینی است.

(۱) کلیه گازها در دما و فشار کاهنده یکسان، برابر است.

(۴) هر گازی تابعی از دما می‌باشد.

(۳) هر گازی تابعی از دما و فشار می‌باشد.

۳۴ - در یک مخزن عایق نشده 20 لیتری، آب مایع خالص در دمای محیط قرار دارد ( $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ) شیر متصل به انتهای مخزن به

مقدار بسیار کم باز شده و پس از خروج آخرین قطره آب بسته می‌شود. در حین عمل تخلیه هوا وارد مخزن نمی‌شود. جرم

موجود در مخزن پس از بسته شدن شیر چیست؟  $\left( R = 8.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right)$

فشار اشباع بخار آب (KPa)	2.337	3.166	4.241
دما ( $^\circ\text{C}$ )	20	25	30

1gr (۴)

0.5gr (۳)

0.25gr (۲)

صفر (۱)

۳۵ - ضریب دوم معادله حالت ویریال به کدام خاصیت ترمودینامیکی بستگی دارد؟

فشار (۴)

دما و فشار (۳)

دما (۲)

حجم (۱)

۳۶ - با توجه به اطلاعات داده شده در مورد هیدروژن، فشار بخار اشباع آن در دمای نقصانی  $T_r = 0.7$  بر حسب KPa چیست؟

$\omega = -0.2$  (ضریب بی‌مرکزی acentric است و  $P_c = 1800\text{KPa}$ )

16 (۴)

11350 (۳)

285 (۲)

13 (۱)



۳۷ - کدام یک از موارد زیر برای افزایش فشار یک سیال خالص دو فازی (مایع - بخار) در حجم ثابت و در یک سیستم بسته همواره صادق است؟

- (۱) کیفیت سیال در اثر افزایش فشار افزایش می‌یابد.  
(۲) کیفیت سیال در اثر افزایش فشار کاهش می‌یابد.  
(۳) دمای سیال در اثر افزایش فشار افزایش می‌یابد.  
(۴) دمای سیال در اثر افزایش فشار ثابت می‌ماند.

۳۸ - شیب خط و فشار ثابت روی نمودار مولیر (h - s) عبارت است از:

(۱) T                      (۲)  $\frac{1}{T}$                       (۳)  $\frac{1}{V}$                       (۴)  $\frac{P}{T}$

۳۹ - مخزنی حاوی 5 kg از ماده A با کیفیت 0.3 است. حجم کل مایع برحسب  $m^3$  در این مخزن چقدر است؟ (در صورتی که حجم

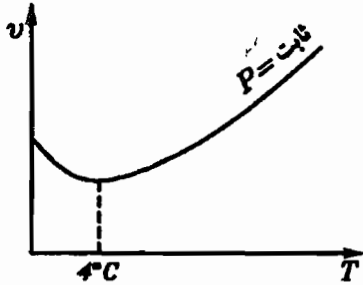
مخصوص مایع اشباع و بخار اشباع ماده A به ترتیب 3 و  $27 \frac{m^3}{kg}$  باشد.) (مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

(۱) 10.5                      (۲) 40.5                      (۳) 9                      (۴) 105

۴۰ - فایده دستگاه کالوریمتر خفگی (Throttling Calorimeter) کدام عبارت است؟ (مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

- (۱) برای تعیین ضریب ژول تامسون به کار می‌رود.  
(۲) برای اندازه‌گیری کیفیت بخار اشباع جاری در لوله‌ها به کار می‌رود.  
(۳) برای تعیین گرمای مبادله شده در فرایند خفگی به کار می‌رود.  
(۴) برای تعیین تجربی آنتالپی نسبت به یک مرجع خاص تعریف شده به کار می‌رود.

## «پاسخ تست‌ها طبقه‌بندی شده فصل سوم»



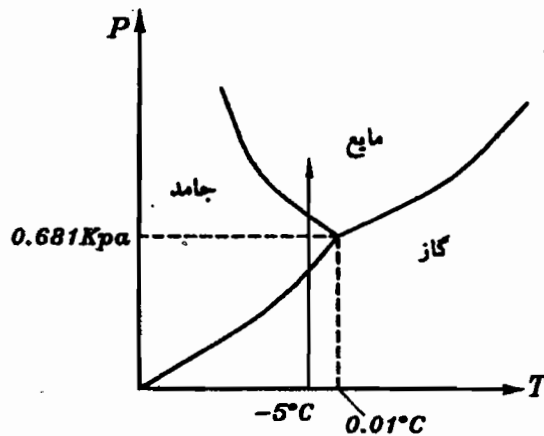
۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

برای آب نمودار  $v-T$  به صورت زیر می‌باشد:

لذا برای آب از دمای صفر تا ۴ درجه سانتی‌گراد به جای این‌که حجمش افزایش یابد، کاهش می‌یابد. به همین دلیل چگالی آن در ابتدا تا دمای ۴°C افزایش می‌یابد و بعد از آن چگالی کاهش می‌یابد.

۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد

از روی شکل مشخص است که وقتی در دمای ۵°C فشار روی گاز را تدریجاً زیاد کنیم ابتدا جامد و سپس مایع می‌شود.



۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد

چون حجم ثابت است با حرارت دادن، فشار افزایش می‌یابد و به نقطه ۲ می‌رسیم در نقطه (۲) کیفیت بخار، کمتر از نقطه (۱) است:

$$x_2 < x_1 \rightarrow \text{Vap}(2) < \text{Vap}(1) \rightarrow \text{Liq}(2) > \text{Liq}(1)$$

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد

رفتار گازها هنگامی که  $P \rightarrow 0$  شبیه رفتارهای گازهای ایده‌آل می‌باشد. لذا، وقتی  $P \rightarrow 0$  مقدار  $Z$  نیز به سمت واحد میل می‌کند.

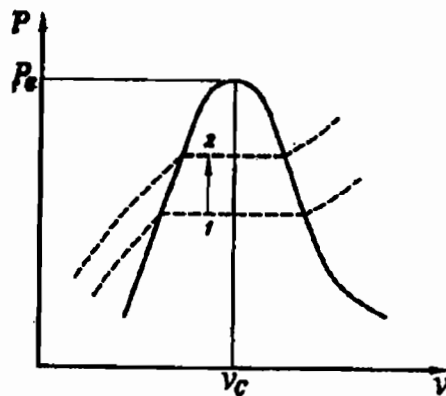
۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد

با اضافه کردن وزن، فشار اعمال شده به پیستون افزایش یافته و سیستم از حالت تعادل خارج خواهد شد. اما از آن‌جا که دمای سیستم در آغاز با دمای محیط یکسان می‌باشد، با گذشت زمان، تبادل حرارتی بین محیط و سیستم، موجب رسیدن دمای سیستم به دمای محیط خواهد شد. در مجموع می‌توان گفت، دمای سیستم ثابت بوده اما فشار بالا رفته است. بنابراین، پس از گذشت زمان طولانی، سیستم از حالت اولیه بخار اشباع به حالت مایع فشرده تبدیل خواهد شد.

۶- گزینه ۳ صحیح می باشد

۷- گزینه ۴ صحیح می باشد

اگر مخلوطی از بخار و مایع را در ظرف صلب حرارت دهیم، فشار افزایش می یابد. به ازای مقادیر مختلف حجم ویژه، دو حالت داریم:



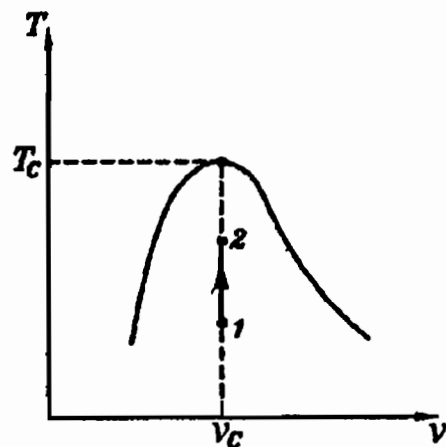
$$v < v_c : x_2 < x_1 \rightarrow \text{Vap}(2) < \text{Vap}(1) \rightarrow \text{Liq}(2) > \text{Liq}(1)$$

$$v > v_c : x_2 > x_1 \rightarrow \text{Vap}(2) > \text{Vap}(1) \rightarrow \text{Liq}(2) < \text{Liq}(1)$$

پس اگر حجم مخصوص از مقدار بحرانی کمتر باشد، مقدار مایع زیاد خواهد شد.

۸- گزینه ۳ صحیح می باشد

از روی نمودار روبه رو مشخص است که در حالت (۲) نیز آب به صورت دو فازی می باشد.



۹- گزینه ۳ صحیح می باشد

۱۰- گزینه ۳ صحیح می باشد

۱۱- گزینه ۳ صحیح می باشد

۱۲- گزینه ۲ صحیح می باشد

دمای بویل (Boyle Temperature) دمایی است که در آن دما  $\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Z}{\partial P} \right)_T = 0$  . برای گازهایی که از نمودار عمومی ضریب

تراکم پذیری پیروی می کنند،  $T_{\text{Boyle}} = 2.5T_c$  می باشد.

۱۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد

$$dV = \beta V dT - kV dP \xrightarrow{V=cte} \beta dT - kdP = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{k} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 250 \frac{\text{atm}}{^\circ\text{C}}$$

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد

$$Z_c = \frac{3}{8} = 0.375 \text{ برای معادله واندروالس}$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد

در معادله واندروالس  $b$  حجم واقعی ملکول های گاز است.  $\frac{a}{V^2}$  اثر نیروهای جاذبه بین مولکولی است که به فشار افزوده می شود.

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد

برای یک ماده خالص در نقطه بحرانی داریم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T$$

۱۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد

با توجه به این که حجم ویژه ثابت می باشد، حرارت دادن باعث افزایش فشار و متناسباً دما خواهد شد. در مورد کیفیت بخار اگر حجم ویژه از حجم ویژه بحرانی کمتر باشد، کیفیت کاهش خواهد یافت. ولی چنان چه حجم ویژه از حجم ویژه بحرانی بیش تر باشد، کیفیت افزایش خواهد یافت.

۱۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد

$$x = \frac{m_v}{m_L + m_v} \rightarrow 0.35 = \frac{m_v}{1.7} \rightarrow m_v = 0.595 \text{ kg}$$

$$\Delta H_{vap} = \frac{1300}{0.595} = 2184.87 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد

۲۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد

۲۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد

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

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

حجم "پس ماند" گاز را می توان به شکل زیر نوشت:

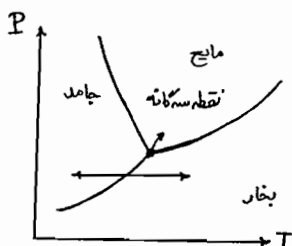
$$\alpha = -RT \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T \Rightarrow \alpha = RTB' \quad (I)$$

و نیز  $B' = \frac{B}{RT}$  که اگر در رابطه (I) جایگزین شود، خواهیم داشت:  $\alpha = -B$

۲۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد

$$PV = nRT \xrightarrow{T=cte} PV = cte \rightarrow P = \frac{cte}{V}$$



۲۴ - گزینه ۴ صحیح می باشد

با توجه به شکل مقابل، خط فرآیند می تواند ۱-۲ و یا بالعکس باشد. پس اگر تغییر حالت ماده خالص در فشار ثابتی (کمتر از خط فشار سه گانه) انجام گیرد، این تغییر می تواند از جامد به گاز و یا بالعکس باشد.

۲۵ - گزینه ۴ صحیح می باشد

معادله (Redlich - Kwong) جزو معادلات عمومی است که برای آن  $Z = f(T_r, P_r)$  و بنابراین  $Z_c = f(1,1)$  یعنی، مقدار ثابتی می باشد. برای معادله ردلیش - کوانگ، ضریب تراکم پذیری بحرانی برای کلیه مواد مقدار ثابت و حدوداً 0.271 و برای معادله واندروالس این مقدار برابر 0.375 می باشد.

۲۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد

ضریب بی مرکزی برای گازهای نجیب نظیر آرگون، گزنون و کریپتون صفر است.

۲۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \rightarrow Z = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}$$

$$\frac{b}{V} \ll 1 \rightarrow \frac{1}{1-\frac{b}{V}} = 1 + \left(\frac{b}{V}\right) + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \left(\frac{b}{V}\right) - \frac{a}{RTV} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \dots$$

دمای بویل دمایی است که در آن ضریب دوم ویریال، وقتی فشار به سمت صفر میل کند، برابر صفر باشد.

$$b - \frac{a}{RT} = 0 \rightarrow T_{\text{boyle}} = \frac{a}{bR}$$

۲۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد

با توجه به نمودار P-V-T مواد خالص آب در این شرایط هرگز به جوش نخواهد آمد.

۲۹ - گزینه ۳ صحیح می باشد

در صورت مسله، ذکر شده که گاز به آهستگی از مخزن خارج می شود و با توجه به این که مخزن با محیط همدماست ( $T = 300^\circ\text{K}$ ) می توان دمای گاز را ثابت در نظر گرفت. با فرض ایده آل بودن گاز خواهیم داشت:

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad \xrightarrow{v_2 = v_1} \frac{P_2}{P_1} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1}{2} \rightarrow n_2 = \frac{1}{2} n_1 \rightarrow m_2 = \frac{1}{2} m_1$$

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2$$

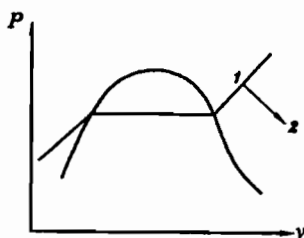
$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{1.5 \times 50 \times 10^3}{83.14 \times 300} = 3 \text{ mol} \rightarrow m_1 = 3 \times 32 = 96 \text{ gr} \Rightarrow m_2 = 48 \text{ gr}$$

۳۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد

۳۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد

۳۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد

$v = \frac{V}{m}$  از رابطه بالا و با توجه به ثابت بودن  $V$  و کاهش جرم داخل مخزن می توان نتیجه گرفت که حجم ویژه افزایش می یابد. یعنی،  $v_2 > v_1$  بنابراین از روی شکل، کاملاً مشخص است که بخار باقیمانده درون مخزن همیشه بخار داغ خواهد بود.



۳۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۳۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

چون آب به آرامی از مخزن تخلیه می شود، می توان فرض کرد که در هر لحظه آب با بخار خود در حال تعادل است. بنابراین، در پایان تخلیه می توان بخار در مخزن را مساوی فشار بخار اشباع فرض کرد.

$$P = P^{\text{sat}} = 3.166 \text{ KPa}$$

$$PV = nRT \rightarrow n = \frac{3.166 \times 10^3 \times 20 \times 10^{-3}}{8.314 \times 298} = 25.55 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = 0.46 \text{ gr} = 0.5 \text{ gr}$$

۳۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۳۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\omega = -1 - \log(P_r^{\text{sat}})_{T_r=0.7} \rightarrow -0.2 = -1 - \log P_r^{\text{sat}}$$

$$\log P_r^{\text{sat}} = -0.8 \rightarrow P_r^{\text{sat}} = 0.158 \rightarrow \frac{P^{\text{sat}}}{P_c} = 0.158 \rightarrow P^{\text{sat}} = 285.3 \text{ KPa}$$

۳۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

اگر  $v < v_c$  باشد کیفیت با افزایش فشار کاهش می یابد، چنانچه  $v > v_c$  باشد با افزایش فشار، کیفیت افزایش می یابد. ولی با افزایش فشار در هر دو حالت (یا  $v > v_c$ ) دما افزایش می یابد.

۳۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$dh = T ds + v dp \quad \xrightarrow{P=\text{cte}} dh = T ds \rightarrow \frac{dh}{ds} = T$$

۳۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$x = \frac{\text{جرم بخار}}{\text{جرم کل}} = \frac{m_v}{m_t} = \frac{m_v}{m_v + m_L}$$

$$x = 0.3 = \frac{m_v}{5} \rightarrow m_v = 1.5 \text{ kg} \Rightarrow m_L = 3.5 \text{ kg}$$

$$\text{حجم مخصوص } v = \frac{1}{\rho} = \frac{V}{m}$$

$$v_L = \frac{V_L}{m_L}, \quad 3 = \frac{V_L}{3.5} \rightarrow V_L = 10.5 \text{ m}^3$$

۴۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

برای اندازه گیری کیفیت بخار اشباع جاری در لوله ها از دستگاه کالریمتر خفگی استفاده می شود.

## فصل چهارم

### قانون دوم ترمودینامیک

قانون اول ترمودینامیک بقای انرژی در همه فرآیندهای معمولی را بیان می‌کند. ولی در مورد جهت انجام فرایندها، هیچ‌گونه محدودیتی اعمال نمی‌کند. با وجود این، تمام تجربیات بر وجود چنین محدودیت‌هایی دلالت می‌کنند. سیکلی که در آن مقدار مشخصی حرارت از سیستم منتقل شده و همان مقدار کار بر سیستم انجام شده باشد نیز مانند سیکلی که جریان کار و حرارت آن عکس حالت ذکر شده است با قانون اول همخوانی دارد. اما می‌دانیم که متناقض نبودن یک سیکل با قانون اول، دلیلی بر این نیست که آن سیکل حتماً اتفاق می‌افتد. این نوع مشاهدات منجر به تنظیم قانون دوم ترمودینامیک می‌شود.

**نکته:** یک سیکل فقط زمانی قابل وقوع است که با قوانین اول و دوم ترمودینامیک همخوانی داشته باشد.

#### موتور حرارتی

هر وسیله‌ای که در یک سیکل ترمودینامیکی عمل می‌کند و به دلیل انتقال حرارت از یک جسم با درجه حرارت بالا به یک جسم با درجه حرارت پایین، مقداری کار مثبت خالص انجام می‌دهد، موتور حرارتی نام دارد. تمام ماشین‌های گرمایی شامل مرحله جذب گرما در دمای بالا و دفع آب در یک دمای پایین‌تر و تولید کار می‌باشند.

نیروگاه بخار، نمونه‌ای از یک ماشین گرمایی است. برای بررسی دقیق‌تر ماشین‌های گرمایی باید مفهوم منبع حرارتی را تعریف کنیم. یک منبع حرارتی، جسمی است که حرارت می‌تواند به آن و یا از آن به مقدار نامحدود انتقال یابد، بدون آن که دمای آن تغییر کند. پس دمای یک منبع حرارتی، همواره ثابت است.

در بررسی نظری ماشین‌های گرمایی دو سطح بالا و پایین را به صورت منابع حرارتی گرم و سرد (با دماهای ثابت) در نظر می‌گیرند. در یک ماشین گرمایی، سیال مقدار گرمای  $|Q_H|$  را از یک منبع گرم جذب نموده، مقداری کار خالص،  $W$  تولید می‌نماید و گرمای  $|Q_L|$  را به یک منبع سرد دفع می‌نماید و سپس به حالت اولیه‌اش بر می‌گردد. بازده گرمایی این ماشین چنین تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{\text{کار خالص خروجی}}{\text{گرمای ورودی}} = \frac{W}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \quad (4-1)$$

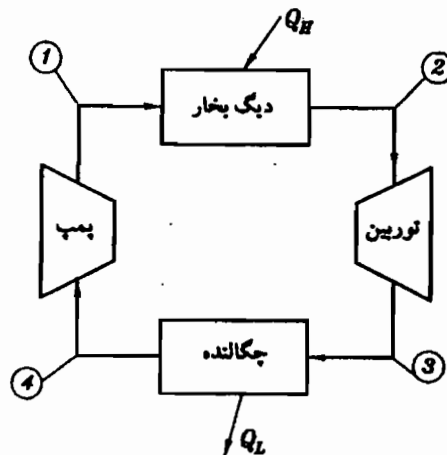
این رابطه نشان می‌دهد که برای رسیدن به بازده 100% باید  $|Q_L|$  صفر شود و این به معنی تبدیل تمامی  $|Q_H|$  به کار می‌باشد که مغایر با قانون دوم است.



## ماشین کارنو

هر گاه در سیکل یک ماشین گرمایی تمامی فرآیندها برگشت پذیر باشند، خود سیکل نیز برگشت پذیر خواهد بود. (یعنی با نیروی مخالف، جهت آن معکوس خواهد شد) چنین سیکلی را سیکل کارنو گویند و ماشین گرمایی که با این سیکل کار کند، ماشین کارنو نامیده می شود. این کاراترین سیکلی است که می تواند بین دو منبع درجه حرارت ثابت عمل کند.

شکل (۴-۱) نمایانگر موتور حرارتی است که در سیکل کارنو عمل می کند. در دیگ بخار حرارت از منبع درجه حرارت بالا به سیال فعال انتقال می یابد. برای آن که فرآیند انتقال حرارت بازگشت پذیر باشد، باید درجه حرارت سیال فعال به مقدار بسیار ناچیزی از درجه حرارت منبع، کمتر باشد. چون درجه حرارت منبع ثابت باقی می ماند، باید درجه حرارت سیال فعال نیز ثابت بماند پس اولین فرآیند سیکل کارنو، فرایند همدمای بازگشت پذیر است که طی آن حرارت از منبع درجه حرارت بالا به سیال فعال انتقال می یابد.



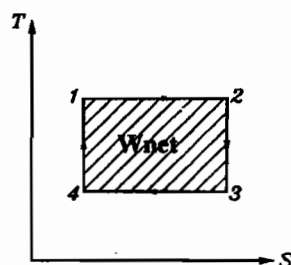
شکل (۴-۱) : موتور حرارتی که در سیکل کارنو کار می کند.

فرایند بعد در توربین روی می دهد. این فرایند بدون انتقال حرارت و آدیباتیک است. چون تمام فرایندهای سیکل کارنو، بازگشت پذیرند، باید این فرآیند نیز آدیباتیک بازگشت پذیر باشد. در طی این فرآیند، درجه حرارت سیال فعال از درجه حرارت منبع درجه حرارت بالا به درجه حرارت پایین افت خواهد کرد.

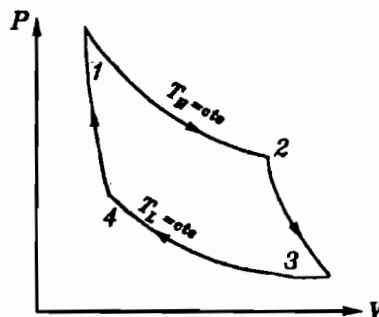
در فرایند بعد، حرارت از سیال فعال به منبع درجه حرارت پایین دفع خواهد شد. این فرآیند باید همدمای بازگشت پذیر باشد که طی آن درجه حرارت سیال فعال به مقدار بسیار ناچیزی بزرگ تر از درجه حرارت منبع درجه حرارت پایین است.

فرآیند اختناقی که تکمیل کننده سیکل است، فرآیند آدیباتیک بازگشت پذیر می باشد که طی آن درجه حرارت سیال فعال از درجه حرارت پایین به درجه حرارت بالا افزایش می یابد.

سیکل موتور حرارتی کارنو در روی نمودار T-S و P-V به شکل زیر می باشد:



شکل (۴-۲) : سیکل کارنو بر روی نمودار T-S



شکل (۴-۳): سیکل کارنو بر روی نمودار P-V

نتیجه این که سیکل کارنو دارای چهار مرحله است که دو مرحله برگشت پذیر آدیاباتیکی (برای رساندن دما به  $T_H$  یا  $T_L$ ) و دو مرحله همدمای برگشت پذیر (جهت جذب یا دفع گرما در دمای ثابت) می باشد.

چون چرخه کارنو برگشت پذیر است، پس می تواند در جهت مخالف نیز سیر کند و در این حالت به یخچال کارنو تبدیل می شود که از لحاظ  $(W, Q_L, Q_H)$  مشابه سیکل کارنو در موتور حرارتی خواهد بود.

**قضیه ۱:** نمی توان موتوری ساخت که بین دو منبع مشخص کار کند و کارایی آن بیش تر از کارایی، موتور بازگشت پذیری باشد که بین همان دو منبع کار می کند.

**قضیه ۲:** تمامی ماشین های کارنو که بین منابع گرمایی در دو دمای مشابه عمل می نمایند بازدهی یکسان دارند و بازده فقط تابعی از دمای منابع بوده و ارتباطی به سیال فعال ندارد.

## یخچال

وسیله ای است که در یک سیکل عمل می کند و نیازمند کار است تا حرارت را از جسم درجه حرارت پایین به جسم درجه حرارت بالا انتقال دهد.

کارایی یک یخچال به صورت ضریب عملکرد بیان می شود که با نماد  $\beta$  یا COP نمایش داده می شود. در یخچال انرژی مطلوب، گرمای انتقال یافته از فضای تبرید ( $Q_L$ ) و انرژی هزینه شده، کار ( $W$ ) می باشد.

$$\beta = \frac{Q_L}{W} = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{\frac{Q_H}{Q_L} - 1} \quad (4-2)$$

باید توجه کرد که سیکل یخچال یا پمپ حرارتی می تواند به دو منظور به کار رود. این سیکل می تواند به عنوان یخچال (که در آن هدف اصلی  $Q_L$  است) برای انتقال حرارت به مبرد از فضای سرد به کار رود. همچنین از سیکل مذکور می توان برای گرمایش استفاده کرد. (در این حالت معمولاً پمپ حرارتی شناخته می شود) که هدف  $Q_H$  یعنی حرارت منتقل شده از مبرد به جسم درجه حرارت بالا که در فضای گرم قرار دارد، می باشد. در این حالت ضریب عملکرد  $\beta'$  عبارت است از:

$$\beta' = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{1}{1 - \frac{Q_L}{Q_H}} \quad (4-3)$$

برای یک سیکل خاص خواهیم داشت:

$$\beta' - \beta = 1 \quad (4-4)$$

مثال ۱) برای گرمایش یک منزل از یک پمپ حرارتی استفاده می‌شود. انتقال حرارت از خانه 20KW است. خانه باید در حرارت 25°C نگهداشته شود در حالی که هوای خارج در درجه حرارت 5°C- قرار دارد. حداقل توان موردنیاز جهت گرداندن پمپ حرارتی بر حسب KW برابر است با:

$$9.938 \quad (1) \quad 0.5 \quad (2) \quad 2.01 \quad (3) \quad 20 \quad (4)$$

حل:

$$T_H = 298.15^\circ K \quad \& \quad T_L = 268.15^\circ K$$

$$\beta' = \frac{Q_H}{W} = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{T_H}{T_H - T_L} = 9.938$$

$$\beta' = \frac{Q_H}{W} \rightarrow W = \frac{Q_H}{\beta'} = \frac{20}{9.938} = 2.01$$

مثال ۲) یک مخترع ادعا کرده که واحد تبریدی ساخته است که فضای سرد شده را در 10°C- نگه می‌دارد. در حالی که ضریب عملکرد این واحد 9 بوده و در اطافی به دمای 20°C کار می‌کند. این سیکل تبریدی:

- (۱) ممکن است و به صورت برگشت‌پذیر کار می‌کند.  
(۲) ممکن نیست.  
(۳) ممکن است به صورت برگشت‌ناپذیر کار می‌کند.  
(۴) ممکن است.

حل:

$$\beta_c = \frac{Q_L}{Q_H - Q_L} = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{273.15 + (-10)}{293.15 - 263.15} = 8.77$$

چون ضریب عملکرد واحد تبریدی از ضریب عملکرد ماشین برگشت‌پذیر هم بیشتر است، لذا این سیکل غیرممکن است. گزینه (۲) صحیح است.

نکته: اگر بازدهی یک سیکل اختیاری را که بین دو دمای  $T_H$  و  $T_L$  کار می‌کند با  $\eta$  نشان دهیم و بازدهی سیکل کارنویی که بین دو دمای  $T_H$  و  $T_L$  کار می‌کند را با  $\eta_c$  نشان دهیم روابط زیر برقرار است:

$\eta < \eta_c$  سیکل امکان‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر

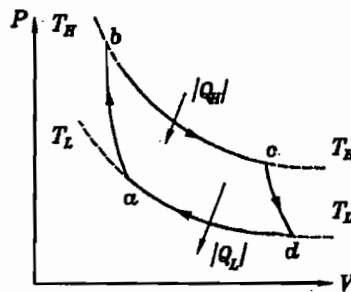
$\eta = \eta_c$  سیکل امکان‌پذیر و بازگشت‌پذیر

$\eta > \eta_c$  سیکل امکان‌پذیر نیست

روابط مشابهی برای یخچال‌ها نیز برقرار است.

## مقیاس دمای ترمودینامیکی

با توجه به این‌که بازدهی چرخه کارنو مستقل از نوع سیال سیکل می‌باشد، از این واقعیت برای تعریف یک مقیاس دمای مطلق که بستگی به ماده دماسنج ندارد، استفاده می‌شود که آن را مقیاس دمای ترمودینامیکی گویند. به دلیل مشکلات عملی مقیاس ترمودینامیکی از سیکل کارنو با گاز آرمانی به عنوان مقیاس دماسنجی استفاده می‌شود که آن را مقیاس کلونین نامند. (نمودار P-V این چرخه در شکل ۴-۴ آمده است.)



شکل (۴-۴): نمودار P-V برای سیکل کارنو

با استفاده از معادله حالت گاز آرمانی ( $PV=RT$ ) و نوشتن رابطه قانون اول برای مراحل مختلف چرخه اثبات می‌شود که:

$$\frac{|Q_H|}{|Q_L|} = \frac{T_H}{T_L} \quad (۴-۵)$$

با جایگذاری در (۴-۱) بازده گرمایی یک ماشین کارنو از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (۴-۶)$$

## بیان قانون دوم ترمودینامیک

قانون دوم ترمودینامیک را می‌توان به اشکال متعددی بیان کرد. دو بیان کلاسیک از قانون دوم ترمودینامیک وجود دارد:

**الف) بیان کلین - پلانک:** هیچ وسیله‌ای نمی‌تواند طوری عمل کند که تنها اثرش (در سیستم و محیط) تبدیل کامل گرمای جذب شده توسط سیستم به کار باشد. این بیان مربوط به موتورهای حرارتی است و بدین معنی است که غیر ممکن است موتور حرارتی بیابیم که در یک سیکل عمل کند و مقدار مشخصی حرارت را از جسم درجه حرارت بالا دریافت کند و همان مقدار کار انجام دهد. تنها راه دیگر، آن است که باید مقداری حرارت از سیال فعال با درجه حرارت پایین به یک جسم درجه حرارت پایین‌تر انتقال یابد. پس اگر دو سطح حرارتی وجود داشته باشد و حرارت از جسم درجه حرارت بالا به موتور حرارتی و از موتور حرارتی به جسم درجه حرارت پایین انتقال یابد، می‌توان با انتقال حرارت کار انجام داد و این نشان می‌دهد که امکان ندارد؛ موتور حرارتی بسازیم که کارایی حرارتی آن صددرصد باشد.

**ب) بیان کلازیوس:** غیرممکن است وسیله‌ای بسازیم که در یک سیکل عمل کند و تنها اثر آن انتقال حرارت از جسم سردتر به جسم گرم‌تر باشد.

این بیان مربوط به یخچال یا پمپ حرارتی است و بدین معنی است که نمی‌توان یخچالی ساخت که بدون کار ورودی عمل کند. به عبارت دیگر ضریب عملکرد همواره کوچک‌تر از بی‌نهایت است.

**نکته (۱):** اثبات ریاضی عبارات فوق ناممکن است و تنها از مشاهدات تجربی نتیجه می‌شوند.

**نکته (۲):** قانون دوم تولید کار از گرما را ممکن می‌داند، اما بازدهی صددرصد در این کار را ناممکن می‌شمارد.

## نابرابری کلازیوس

برای تمامی سیکل‌های موجود (اعم از برگشت‌پذیر یا برگشت‌ناپذیر، موتور حرارتی، یخچال و...) به راحتی ثابت می‌شود که نابرابری کلازیوس به شرح زیر صادق است:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\oint \text{ نشان گر، انتگرال گیری روی سیکل کامل است.}) \quad (۴-۷)$$

در رابطه فوق، تساوی برای سیکل‌های برگشت پذیر و علامت نامساوی مربوط به سیکل‌های بازگشت‌ناپذیر است. اگر رابطه فوق را تنها برای سیکل‌های بازگشت‌پذیر بنویسیم خواهیم داشت:

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0 \quad (4-8)$$

معادله فوق نشان می‌دهد مجموع کمیت‌های  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  برای یک فرآیند سیکلی برگشت‌پذیر صفر می‌گردد. پس می‌توان گفت، خاصیتی وجود دارد که دیفرانسیل آن به صورت  $\frac{dQ_{rev}}{T}$  می‌باشد و در هر فرآیند چرخه‌ای مجموع تغییرات دیفرانسیلی آن صفر می‌گردد. این خاصیت را «آنتروپی» می‌گویند و با S نشان می‌دهند:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} \quad (4-9)$$

که S آنتروپی کل یک سیستم را نشان می‌دهد. آنتروپی یک خاصیت ذاتی سیستم و یک تابع حالت است که منتج از قانون دوم می‌باشد، همان‌گونه که وجود انرژی داخلی مرهون قانون اول بود.

نکته‌ای که در مورد (4-9) باید گفت این است که چون آنتروپی یک خاصیت است، تغییر آنتروپی در ماده‌ای که از یک حالت به حالت دیگر تغییر می‌یابد؛ برای همه فرآیندها اعم از بازگشت‌پذیر و بازگشت‌ناپذیر که بین آن دو حالت روی دهند، یکسان خواهد بود. معادله (4-9) به ما امکان می‌دهد تغییر آنتروپی را فقط در یک مسیر بازگشت‌پذیر بیابیم. اما همین که ارزیابی صورت گرفت، مقدار تغییر آنتروپی در تمام فرایندهایی که بین دو حالت خاص روی می‌دهند، یکسان است.

**مثال ۳)** سیستمی از یک شرایط اولیه تعادلی به شرایط ثانویه مشابه تعادلی توسط دو فرآیند مختلف می‌رسد، که فرآیند I برگشت‌پذیر و فرآیند II برگشت‌ناپذیر می‌باشد، در این صورت کدام یک از روابط زیر صادق است؟

$$\Delta S_I = \Delta S_{II} \quad (1) \quad \Delta S_I > \Delta S_{II} \quad (2) \quad \Delta S_I < \Delta S_{II} \quad (3) \quad \Delta S_I \leq \Delta S_{II} \quad (4)$$

حل: گزینه ۱ صحیح می‌باشد

برای تعیین  $\Delta S$  در فرآیندها باید به نکات زیر دقت نمود:

۱- اگر فرآیند آدیاباتیک و برگشت‌پذیر باشد، تغییر آنتروپی آن صفر خواهد بود، این‌گونه فرآیندها را «آیزنتروپیک» گویند:

$$\Delta S = \int \left( \frac{dQ}{T} \right)_{rev} = 0$$

۲- هر گاه برگشت‌ناپذیری فرآیند، تنها به دلیل انتقال گرما تحت اختلاف دمای معین باشد،  $\Delta S$  این فرآیندها را می‌توان از رابطه (4-9) حساب کرد. مثلاً برای یک فرآیند تغییر فاز (که در دما و فشار ثابت صورت می‌گیرد) خواهیم داشت:

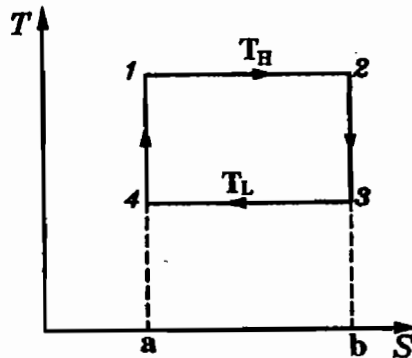
$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta H_{fg}}{T}$$

۳- هر گاه فرآیند به دلیل تغییرات معین در سایر نیروهای محرکه مانند فشار برگشت‌ناپذیر باشد، محاسبه  $\Delta S$ ، مستقیماً از  $\int \frac{dQ}{T}$  ارزیابی نمی‌گردد و برای محاسبه آن باید یک مسیر برگشت‌پذیر را که تغییر مشابهی در حالت ایجاد می‌کند، انتخاب کرد و انتگرال‌گیری را روی این مسیر انجام داد.

۴- چون  $\left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev}$  خاصیت ترمودینامیکی است، پس دیفرانسیل کامل است، لذا  $\frac{1}{T}$  به عنوان ضریب انتگرال‌گیری در تبدیل

دیفرانسیل غیر کامل  $\delta Q$  به دیفرانسیل کامل  $\frac{\delta Q}{T}$  برای فرآیند برگشت‌پذیر عمل می‌کند.

۵- بازده موتور حرارتی برگشت پذیر (کارنو) را می توان طبق رابطه زیر محاسبه کرد:



شکل (۴-۵): سیکل کارنو بر روی نمودار درجه حرارت - آنتروپی

$$Q_H = \text{سطح } 1-2-b-a-1$$

$$Q_L = \text{سطح } 4-3-b-a-4$$

$$W_{net} = \text{سطح } 1-2-3-4-1$$

پس خواهیم داشت:

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_H} = \frac{\text{سطح } 1-2-3-4-1}{\text{سطح } 1-2-b-a-1} \quad (۴-۱۰)$$

واضح است که با افزایش  $T_H$  در حالی که  $T_L$  ثابت باقی بماند، بازده حرارتی افزایش می یابد. کاهش  $T_L$  همزمان با ثابت ماندن  $T_H$  نیز کارایی را افزایش خواهد داد. واضح است که وقتی درجه حرارت مطلق دفع حرارت به سمت صفر میل کند، کارایی به سمت 100 درصد میل خواهد کرد.

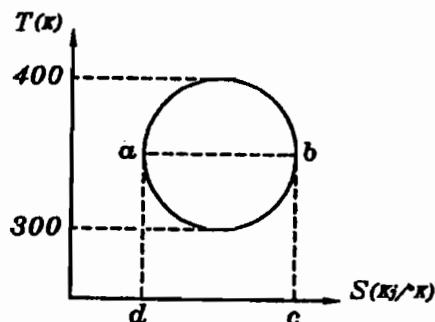
مثال (۴) در سیکل برگشت پذیر نشان داده شده در شکل، بازده حرارتی سیکل برابر است با:

(۴) 25 درصد

(۳) 75 درصد

(۲) 20.17 درصد

(۱) 11.2 درصد



حل:

$$\eta_{th} = \frac{\text{مساحت دایره}}{\text{مساحت } abcd + \text{مساحت نیم دایره}} = \frac{\pi \times \frac{100^2}{4}}{\frac{1}{2} \left( \pi \times \frac{100^2}{4} \right) + (100 \times 350)}$$

$$= 0.2017 \text{ یا } \% 20.17$$

گزینه ۲ صحیح می باشد.

## روابط ترمودینامیکی بین آنترپی، آنتالپی و انرژی داخلی

اگر قانون اول ترمودینامیک را برای یک ماده تراکم‌پذیر ساده در غیاب اثرات حرکتی و ثقلی بنویسیم، خواهیم داشت:

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (4-11)$$

برای فرآیند برگشت پذیر در مورد یک ماده تراکم‌پذیر ساده می‌توان نوشت:

$$\delta Q = Tds, \delta W = PdV$$

با جایگذاری این روابط در معادله (4-11) خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV \quad (4-12)$$

از تعریف آنتالپی نتیجه می‌شود:

$$dH = dU + PdV + VdP$$

اگر رابطه فوق را در رابطه (4-12) جای دهیم رابطه زیر نتیجه خواهد شد:

$$dH = TdS + VdP \quad (4-13)$$

روابط (4-12) و (4-13) با فرض فرآیند برگشت‌پذیر به دست آمدند. اما از آنجا که معادلات بالا فقط مربوط به خواص است و تغییر خواص در طی یک تغییر حالت معین، برای فرآیند برگشت‌ناپذیر نیز همانند فرآیند برگشت‌پذیر است، لذا نتیجه می‌گیریم روابط (4-12)، (4-13)، برای فرآیندهای بازگشت‌ناپذیر هم صادق می‌باشند.

## تغییرات آنترپی مایعات و جامدات

از آنجا که برای جامدات و مایعات حجم مخصوص در معادله (4-12) بسیار کوچک است، لذا برای جامدات و یا مایعات می‌توان نوشت:

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{C}{T} dT \quad (4-14)$$

برای بسیاری از فرایندهای دربردارنده جامد یا مایع می‌توان فرض کرد که حرارت مخصوص ثابت می‌ماند و می‌توان از معادله (4-14) انتگرال گرفت:

$$S_2 - S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (4-15)$$

## تغییرات آنترپی گاز آرمانی

برای یک مول یا یک واحد جرم سیال، که دست‌خوش یک فرآیند برگشت‌پذیر شود از قانون اول نتیجه می‌گیریم:

$$\delta Q = dH - VdP \quad (4-16)$$

با به کار بردن روابط  $V = \frac{RT}{P}$  و  $dH = C_p^{ig} dT$  برای گاز آرمانی و ترکیب آن‌ها با معادله (4-9) نتیجه می‌گیریم:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4-17)$$

چون معادله فوق، فقط خواص را به هم مربوط می‌کند، پس مستقل از مسیر بوده و می‌تواند برای محاسبه  $\Delta S$  تمامی فرآیندها به کار می‌رود. اگر یک ظرفیت گرمایی میانگین به شرح زیر تعریف کنیم:

$$C_{Pms}^{ig} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} dT/T}{\ln(T_2/T_1)} \Rightarrow \Delta S = C_{Pms}^{ig} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (4-18)$$

و به نحو مشابه می توان نوشت:

$$\Delta S = C_{pms}^{ig} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4-19)$$

مثال ۵) اگر یک مول گاز ایده آل از حالت  $240^\circ F$  و  $20 \text{ atm}$  به طور غیرقابل برگشت به شرایط  $1 \text{ atm}$  و  $70^\circ F$  منبسط شود، مقدار

آنتروپی آن چقدر عوض خواهد شد.  $\left( C_p = 8 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F} \right)$

$$0.77 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F} \quad (1) \quad 1.77 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F} \quad (2) \quad 3.72 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F} \quad (3) \quad 8.17 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F} \quad (4)$$

حل:  $R = 1.986 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F}$  می باشد با استفاده از فرمول (۴-۱۸) خواهیم داشت:

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 8 \ln \frac{460+70}{460+240} - 1.986 \ln \frac{1}{20} = 3.72 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ F}$$

گزینه ۳ صحیح می باشد.

## بیان قانون دوم با استفاده از آنتروپی

با به کار بردن نابرابری کلایوس می توان ثابت نمود که برای یک سیستم در طی یک فرآیند همواره:

$$dS_{\text{سیستم}} \geq \frac{dQ}{T} \quad (4-20)$$

که تساوی برای فرآیندهای برگشت پذیر و نامساوی برای فرآیندهای برگشت ناپذیر است.

حال اگر یک سیستم در حال تبادل انرژی با محیط را در نظر بگیریم و داشته باشیم:

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{surr}}$$

در این صورت با استفاده از نامساوی کلایوس و تعریف آنتروپی ثابت می شود که برای تمام فرآیندها:

$$dS_{\text{tot}} \geq 0 \quad (4-21)$$

در این رابطه، علامت تساوی برای فرآیندهای برگشت پذیر و نامساوی برای فرآیندهای برگشت ناپذیر است.

رابطه (۴-۲۰) فرمولاسیون ریاضی قانون دوم ترمودینامیک و بیان گر این حقیقت است که هر فرآیندی در جهتی انجام می گیرد که

تغییر آنتروپی کل ملازم با آن مثبت باشد و مقدار حد آن، هر گاه فرآیند برگشت پذیر باشد، صفر می گردد. کاهش در آنتروپی کل برای

هیچ فرآیندی امکان پذیر نیست. یعنی هر فرآیند در جهتی منحصر به فرد قابل انجام است.

نکته ۱: تغییر آنتروپی یک سیستم می تواند مثبت یا منفی باشد. اما تغییر آنتروپی کل (سیستم و محیط با هم) بنا به معادله (۴-۲۰)

همواره مثبت است

$$dS_{\text{سیستم ایزوله}} \geq 0$$

نکته ۲: برای یک سیستم ایزوله (بدون مبادله جرم و انرژی با محیط) داریم:

## آنتروپی از دیدگاه میکروسکوپی

در دیدگاه میکروسکوپ یا ترمودینامیک آماری، افزایش در آنتروپی را ملازم با افزایش در تصادف و یا یک کاهش در نظم در سطح

ملکولی می دانیم یا به عبارت دیگر، افزایش در آنتروپی مرتبط با تغییر حالت از یک حالت کم احتمال به حالت احتمال زیاد است.

نکته: قانون دوم ترمودینامیک فقط در مورد سیستم های ماکروسکوپی، یعنی سیستم هایی با تعداد نره های زیاد به کار می رود.



مثال ۶) یک قطعه آهنی به وزن 50kg و دمای 400°C به داخل یک مخزن بسیار بزرگ آب انداخته می‌شود و دمای آن به 25°C

می‌رسد در این فرایند تغییر آنتروپی قطعه آهن و آب مخزن (بر حسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$ ) به ترتیب برابر است با:

$$C = 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

(۲) 25.15 و -16.28

(۱) 16.28 و -25.15

(۴) -16.28 و صفر

(۳) 16.28 و -16.28

$$\Delta S_{\text{آهن}} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 50 \times 0.4 \ln \frac{273.15 + 25}{273.15 + 400} = -16.28 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$Q_{\text{آهن}} = mC(T_2 - T_1) = 50 \times 0.4(25 - 400) = -7500 \text{kJ}$$

$$Q_{\text{آب}} = -Q_{\text{آهن}} = 7500 \text{kJ}$$

$$\Delta S_{\text{آب}} = \frac{Q_{\text{آب}}}{T_{\text{آب}}} = \frac{7500}{273.15 + 25} = +25.15 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

### قانون سوم ترمودینامیک

بیان قانون سوم: آنتروپی مطلق برای تمام مواد بلورین کامل در صفر کلوین برابر صفر است.

از این قانون برای محاسبه مقدار مطلق آنتروپی استفاده می‌شود. مثلاً برای یک گاز در دمای فرایند، آنتروپی مطلق برابر می‌شود با:

$$S = \int_0^{T_r} \frac{(C_P)_s}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_r}^{T_v} \frac{(C_P)_l}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_r}^T \frac{(C_P)_g}{T} dT \quad (۴-۲۲)$$



۷- سه موتور کارنو را در نظر بگیرید که اولی بین درجه حرارت  $T_h$  و  $T_c$  و دومی بین  $T_i$  و  $T_c$  و سومی بین  $T_h$  و  $T_c$  کار می‌کند. رابطه راندمان حرارتی بین این سه موتور به صورت زیر خواهد بود:

$$\eta_3 = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1\eta_2 \quad (۴) \quad \eta_3 = \eta_1 + \eta_2 + \eta_1\eta_2 \quad (۳) \quad \eta_3 = \eta_1 + \eta_2 \quad (۲) \quad \eta_3 = \eta_1\eta_2 \quad (۱)$$

۸- کدام تعریف برای قانون‌های اول و دوم ترمودینامیک به ترتیب صحیح است؟

- (۱) اصل بقای انرژی یک فرآیند و جهت انجام یک فرآیند را نشان می‌دهد.
- (۲) اصل بقای انرژی یک فرآیند و جهت انجام یک فرآیند را نشان می‌دهد.
- (۳) تبدیل انرژی یک فرآیند و جهت فرآیند برگشتی را نشان می‌دهد.
- (۴) جهت حرکت انرژی یک فرآیند و مربوط به آنتروپی فرآیند می‌باشد.

۹- یک یخچال با سیکل کارنو کار می‌کند و گرما را از منبع سرد  $20^\circ\text{F}$  می‌گیرد و به منبع گرم  $80^\circ\text{F}$  پس می‌دهد. ضریب عملکرد آن کدام است؟

$$80 \quad (۴) \quad 20 \quad (۳) \quad 8 \quad (۲) \quad 2 \quad (۱)$$

۱۰- یک کیلوگرم بخار آب اشباع در  $100^\circ\text{C}$  در یک تحول فشار ثابت توسط انتقال حرارت به هوای اطراف در  $25^\circ\text{C}$  میعان می‌یابد. اگر این تحول در یک سیکل کارنو انجام گیرد، میزان کار حاصله چقدر است؟

$$\left( \text{در } 100^\circ\text{C} : S_{fg} = -6.05 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{K}} \text{ و } h_{fg} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right)$$

$$453.2\text{kJ} \quad (۴) \quad 2257\text{kJ} \quad (۳) \quad 22.6\text{kJ} \quad (۲) \quad \text{صفر} \quad (۱)$$

۱۱- کدام گزینه بیان کلین - پلانک در مورد قانون دوم را نقض نمی‌کند؟ چرخه‌ای می‌توان ساخت که.....

- (۱) فقط با یک منبع حرارتی تبادل حرارت داشته باشد و مقدار کار خالص در آن صفر یا منفی باشد.
- (۲) فقط با یک منبع تبادل حرارت داشته باشد و همه حرارت دریافتی را می‌شود به کار تبدیل کرد.
- (۳) برای آن  $\oint \frac{\delta Q}{T}$  بزرگ‌تر از صفر باشد.
- (۴) بدون دریافت کار صرفاً فرآیندهای انتقال حرارت بین دو منبع با دماهای گوناگون داشته باشد.

۱۲- مخترعی ادعا می‌کند که ماشینی اختراع کرده است که برای یک سیکل کار می‌کند و با دریافت  $100\text{kJ}$  انرژی گرمایی از منبع گرمایی بالا به دمای  $523^\circ\text{K}$  و دفع گرما به محیطی در دمای  $298^\circ\text{K}$ ،  $50\text{kJ}$  کار تولید می‌کند، کدام یک از گزینه‌های زیر صحیح است؟

- (۱) راندمان این ماشین از سیکل کارنو بیشتر است و فرآیند امکان‌پذیر نیست.
- (۲) راندمان این ماشین از سیکل کارنو کمتر است و فرآیند امکان‌پذیر است.
- (۳) راندمان این ماشین برابر با سیکل کارنو است و فرآیند ممکن است امکان‌پذیر باشد.
- (۴) اطلاعات کافی برای پاسخ‌گویی ارائه نشده است.

۱۳- یخچال فرضی  $5\text{KW}$  حرارت از محیطی دریافت می‌کند و دمای آن محیط را در  $-33^\circ\text{C}$  ثابت نگه می‌دارد. اگر این یخچال  $25\text{KW}$  حرارت به اتاقی به دمای  $27^\circ\text{C}$  بدهد، این یخچال چگونه است؟

$$\text{برگشت‌پذیر} \quad (۱) \quad \text{ممکن} \quad (۲) \quad \text{غیرممکن} \quad (۳) \quad \text{برگشت‌ناپذیر} \quad (۴)$$

۱۴- یک فریزر باید در یک روز تابستان، دمایی معادل  $1238^{\circ}\text{K}$  ایجاد کند. این در حالی است که دمای محیط  $306^{\circ}\text{K}$  می باشد، لذا لازم است که حرارت به نرخ  $1230\text{J/s}$  از فریزر خارج شود. حداکثر ضریب عملکرد ( $\beta$ ) و حداقل توانی که باید به فریزر اعمال شود، چقدر است؟

$$\beta = 3.5 ; |W| = 351.4\text{Watt} \quad (۲)$$

$$\beta = 4.6 ; |W| = 50\text{Watt} \quad (۱)$$

$$\beta = 0.5 ; |W| = 496.5\text{Watt} \quad (۴)$$

$$\beta = 1.5 ; |W| = 100.5\text{Watt} \quad (۳)$$

۱۵- در یک سیکل کارنو، گرمای خروجی از منبع گرم  $1500\text{kJ}$  و دمای این منبع  $500^{\circ}\text{K}$  است. تغییر آنتروپی منبع سرد چند  $\frac{\text{kJ}}{^{\circ}\text{K}}$  است؟

$$\ln 3 \quad (۴)$$

$$+3 \quad (۳)$$

$$-\ln 3 \quad (۲)$$

$$-3 \quad (۱)$$

۱۶- راندمان یا ضریب عملکرد یک یخچال الکتریکی برابر 5 است. اگر یخچال در اطاقی به دمای  $20^{\circ}\text{C}$  قرار داشته باشد، کمترین دمای ممکن محفظه تولید یخ یخچال عبارت است از:

$$-35^{\circ}\text{C} \quad (۴)$$

$$0^{\circ}\text{C} \quad (۳)$$

$$-18^{\circ}\text{C} \quad (۲)$$

$$-29^{\circ}\text{C} \quad (۱)$$

۱۷- اگر کارایی یک پمپ حرارتی کارنو 2 برابر کارایی یک یخچال کارنو باشد، کدام رابطه صحیح است؟

$$T_H + T_L = 2 \quad (۴)$$

$$T_L = 2T_H \quad (۳)$$

$$T_H = 2T_L \quad (۲)$$

$$T_H = T_L \quad (۱)$$

۱۸- قدرت خالص یک چرخه بخار  $200\text{MW}$  و بازده گرمایی 40% است. در صورتی که افزایش دمای آب خنک کن در چگالنده  $12^{\circ}\text{C}$  باشد مقدار آهنگ جرمی جریان آب خنک کن بر حسب  $\frac{\text{kg}}{\text{s}}$  عبارت است از:

$$5488 \quad (۴)$$

$$5981 \quad (۳)$$

$$3588 \quad (۲)$$

$$3088 \quad (۱)$$

۱۹- کدام یک از تساوی های زیر نشان گر آنتروپی در حالت کلی می باشد؟

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (۴)$$

$$dS = \frac{T}{dW} \quad (۳)$$

$$dS = \frac{T}{dQ} \quad (۲)$$

$$dS = \frac{dW}{T} \quad (۱)$$

۲۰- اگر هوا را از فشار یک اتمسفر و دمای  $27^{\circ}\text{C}$  تا فشار 3.5 اتمسفر و دمای  $127^{\circ}\text{C}$  تغییر دهیم، تغییر آنتروپی بر حسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$

$$\left( R = 0.287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} , C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}} \right) \text{ چقدر است؟}$$

$$0.647 \quad (۴)$$

$$-0.0647 \quad (۳)$$

$$0.07 \quad (۲)$$

$$-0.7 \quad (۱)$$

۲۱- در یک تحول آدیاباتیک، کدام یک از عبارات زیر در مورد تغییر آنتروپی صحیح تر است؟

(۲) افزایش می یابد.

(۱) کاهش می یابد اگر دما کاهش یابد.

(۴) کاهش می یابد.

(۳) صفر است.

۲۲- اگر کار مصرفی برای متراکم کردن آب در فشار یک بار و دمای  $30^\circ\text{C}$  برابر  $4.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$  باشد. فشار نهایی در تحول ایزنتروپیک

چند بار است؟

- (۱) 5.5 (۲) 42 (۳) 46 (۴) 51

۲۳- در یک سیکل برگشت پذیر، دمای منبع گرم از  $1500^\circ\text{K}$  به  $300^\circ\text{K}$  (دمای محیط) تقلیل می یابد. در حالی که دمای منبع سرد (محیط) ثابت و در  $300^\circ\text{K}$  باقی می ماند. پس از متوقف شدن سیکل ملاحظه می شود که منبع سرد کلاً  $150\text{kJ}$  حرارت دریافت کرده است. تغییر آنتروپی منبع گرم چند کیلوژول بر کلون می باشد؟

- (۱) -0.5 (۲) +0.5 (۳) -2 (۴) -12

۲۴- حداکثر کارایی یا ضریب عملکرد یک پمپ حرارتی که در زمستان، بین دو دمای هوای بیرون ( $-20^\circ\text{C}$ ) و دمای ساختمان ( $30^\circ\text{C}$ ) کار می کند چیست؟

- (۱) 4.6 (۲) 5.063 (۳) 6.063 (۴) 7.063

۲۵- اگر  $75\text{lb}$  فولاد  $\left(C_p = 0.12 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}_m^\circ\text{F}}\right)$  از دمای  $800^\circ\text{F}$  به  $104.8^\circ\text{F}$  خنک بشود. مقدار آنتروپی آن چقدر عوض خواهد شد؟

- (۱)  $-7.22 \frac{\text{Btu}}{^\circ\text{R}}$  (۲) صفر (۳)  $-18.3 \frac{\text{Btu}}{^\circ\text{R}}$  (۴)  $+18.3 \frac{\text{Btu}}{^\circ\text{R}}$

۲۶- اگر یک مول گاز ایده آل از حالت  $120^\circ\text{F}$  و ده اتمسفر به طور غیر قابل برگشت به شرایط یک اتمسفر و  $70^\circ\text{F}$  منبسط بشود،

مقدار آنتروپی آن چقدر عوض خواهد شد؟ (برای گاز ایده آل  $C_p = 7 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}}$ )

- (۱)  $0.77 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}}$  (۲)  $-0.77 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}}$  (۳)  $3.95 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ\text{F}}$  (۴) هیچ کدام

۲۷- قانون دوم برای حجم کنترل تک جریانی Steady state و آدیاباتیک برگشت پذیر کدام است؟ (i حالت اولیه، e حالت نهایی)

- (۱)  $S_e > S_i$  (۲)  $S_e \geq S_i$  (۳)  $S_e = S_i$  (۴)  $S_i \geq S_e$

۲۸- تغییر آنتروپی یک گاز ایده آل در کدام یک از فرآیندهای زیر منفی است؟

- (۱) انبساط ایزوترم (۲) انبساط آدیاباتیک برگشتناپذیر  
(۳) فشرده شدن ایزوترم (۴) فشرده شدن آدیاباتیک برگشتناپذیر

۲۹- نمودار سیکل کارنو برای یک گاز ایده آل در کدام یک از دیاگرام های زیر به شکل مستطیل است؟

- (۱) H-S (۲) T-S (۳) U-S (۴) در هر سه

۳۰- کدام یک از روابط زیر، فقط برای فرآیندهای برگشت پذیر صادق است؟

- (۱)  $dq = Tds$  (۲)  $dH = Tds + VdP$  (۳)  $PV^k = cte$  (۴) ۱ و ۲

۳۱- سیستمی از یک شرایط اولیه تعادلی به شرایط ثانویه مشابه تعادلی توسط دو فرآیند مختلف می‌رسد. یکی از دو فرآیند برگشت پذیر (فرآیند I) و دیگری برگشت ناپذیر (فرآیند II) می‌باشد. در این صورت کدام یک از روابط زیر صادق است؟

$$\Delta S_I = \Delta S_{II} \quad (1) \quad \Delta S_I > \Delta S_{II} \quad (2) \quad \Delta S_I < \Delta S_{II} \quad (3) \quad \Delta S_I \leq \Delta S_{II} \quad (4)$$

۳۲- کدام یک از عبارات زیر در ارتباط با قانون دوم ترمودینامیک صحیح می‌باشد؟

- (۱) آنتروپی جهت تغییرات یک فرآیند را مشخص می‌نماید.
- (۲) آنتروپی مانند کار، یک خاصیت ترمودینامیکی است که بستگی به مسیر حرکت یک فرآیند دارد.
- (۳) آنتروپی یک سیستم بسته آدیاباتیک (Adiabatic) در یک فرآیند خود به خود کاهش می‌یابد.
- (۴) تغییرات آنتروپی یک فرآیند، همیشه منفی می‌باشد.

۳۳- کاربرد قوانین اول و دوم ترمودینامیک عبارتند از:

- (۱) قانون اول اثرات کار و گرما را برای هر تغییر در حالت سیستم محاسبه می‌کند و قانون دوم جهت و احتمال اتفاق یک فرآیند را تعیین می‌نماید.
- (۲) قانون دوم تغییرات انرژی را محاسبه می‌نماید و قانون اول جهت تغییرات انرژی را پیش‌بینی می‌نماید.
- (۳) قانون اول اصل بقای انرژی و آنتروپی است.
- (۴) هیچ کدام

۳۴- به موجب اصل دوم ترمودینامیک:

- (۱) تغییرات آنتروپی سیستم در یک تحول، همواره بزرگ‌تر و یا حداقل برابر صفر است.
- (۲) مسیر تحول یک سیستم همواره در جهتی است که در آن افزایشی در آنتروپی سیستم مشاهده می‌شود.
- (۳) مجموع تغییرات آنتروپی سیستم و محیط آن همواره بزرگ‌تر و یا حداقل برابر صفر است.
- (۴) سه جمله فوق تفاوتی با یکدیگر ندارند و هر سه قانون دوم را بیان می‌کند.

۳۵- هوای سرد در یک مبدل گرمایی از 20 به 100°C توسط هوای گرم که دمای آن در ابتدا 175°C است، تغییر دما می‌دهد. در صورتی که مقادیر هوای گرم و سرد برابر و اتلاف گرمایی ناچیز و  $C_p = 1$  باشد، تغییر آنتروپی هوای گرم کدام است؟

$$-0.97 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \quad (1) \quad -0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \quad (2) \quad -0.01 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \quad (3) \quad +1.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}} \quad (4)$$

۳۶- کدام یک از جملات زیر غلط می‌باشد؟

- (۱) هر سیستمی که به طور سیکل (Cycle) عمل می‌کند، نمی‌تواند به طور کامل حرارت را به کار تبدیل کند.
- (۲) هر سیستمی که به طور سیکل (Cycle) عمل می‌کند، تنها اثرش نمی‌تواند انتقال حرارت از یک محیط سرد به یک محیط گرم باشد.
- (۳) هر ماشین که بین دو منبع حرارتی (سرد و گرم) کار می‌کند، نمی‌تواند راندمانش بیش از راندمان ماشین برگشت پذیر باشد.
- (۴) کلیه ماشین‌های که بین دو منبع حرارتی سرد و گرم کار می‌کنند، دارای راندمان برابرند.

۳۷ - شیر متصل به یک مخزن خالی کاملاً عایق را باز می‌کنیم تا هوای محیط به دمای  $25^{\circ}\text{C}$  و فشار 1bar وارد مخزن شود و به اندازه کافی صبر می‌کنیم تا جریان هوا قطع شود. سپس شیر را می‌بندیم. اگر مجموعاً یک کیلوگرم هوا وارد شود، تغییر خالص

آنتروپی بر حسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$  برای این تحول چقدر است؟ هوا را گاز کامل فرض کنید.  $R = 0.287 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$  و  $\gamma = 1.4$

- (۱) 0.138      (۲) 0.738      (۳) 0.538      (۴) 0.338

۳۸ - در مورد آب خالص تغییرات  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$  .....

- (۱) همواره مثبت است.  
(۲) همواره منفی است.  
(۳) با توجه به دمای آب می‌تواند مثبت یا منفی و یا صفر باشد.  
(۴) تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است.

۳۹ - دما و حجم یک گاز ایده‌آل در یک سیستم بسته از  $307^{\circ}\text{C}$  و  $T_1 = 100^{\circ}\text{K}$  و  $V_1 = 2\text{m}^3$  به  $T_2 = 300^{\circ}\text{K}$  و  $V_2 = 1\text{m}^3$  تغییر می‌کند. اگر  $C_p = \frac{5}{2}R$  باشد، تغییر در آنتروپی گاز برابر چند  $R \ln 2$  است؟

- (۱)  $-\frac{5}{2}$       (۲)  $-\frac{1}{2}$       (۳)  $+\frac{3}{2}$       (۴)  $+\frac{5}{2}$

۴۰ - تغییرات آنتروپی یک گاز ایده‌آل در یک فرآیند از حالت  $(T_1, V_1)$  به حالت  $(T_2, V_2)$  عبارت است از:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (۱)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (۲)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (۳)$$

(۴) هر دو جواب ۱ و ۲ صحیح می‌باشد.

۴۱ - یک قطعه مس به وزن 100 کیلوگرم و دمای  $307^{\circ}\text{C}$  و  $C = 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$  به داخل یک مخزن بسیار بزرگ آب انداخته می‌شود و

دمای آن به  $27^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. در این فرآیند تغییرات آنتروپی آب چند  $\frac{\text{kJ}}{\text{K}}$  است؟

- (۱) +85.3      (۲) 37.33      (۳) صفر      (۴) -85.3

۴۲ - در کدام یک از فرآیندهای زیر رابطه  $h_{fg} = T s_{fg}$  به دست می‌آید؟

- (۱) آنتالپی ثابت      (۲) حجم ثابت      (۳) فشار ثابت      (۴) آیزنتروپیک

۴۳ - اگر به طور برگشتی به یک گاز در حال انبساط، در حالی که درجه حرارتش کاهش می‌یابد، حرارت داده شود، آن‌گاه  $\Delta S$  :

- (۱) مثبت است      (۲) منفی است      (۳)  $\infty$       (۴) نامعلوم

۴۴ - اگر بین دو منبع که دارای اختلاف درجه حرارت قابل ملاحظه‌ای هستند، تبادل حرارتی در سیستم آدیاباتیک صورت گیرد.

تغییرات آنتروپی در سیستم:

- (۱) همیشه مثبت است.      (۲) صفر است.      (۳) همیشه منفی است.      (۴) نامعلوم

۴۵ - هوا ( $K = 1.4$  و  $C_p = 1.004 \frac{kJ}{kg \cdot K}$ ) در داخل یک ظرف صلب در اثر تبادل حرارت با محیط از دمای  $600^\circ K$  به دمای

$350^\circ K$  می‌رسد. چنانچه گرمای ویژه هوا ثابت و دمای محیط  $25^\circ C$  باشد تغییر آنتروپی محیط بر حسب  $\frac{kJ}{kg \cdot K}$  برابر است با:

- (۱) 0.6 (۲) 0.84 (۳) 7.2 (۴) -0.84

۴۶ - نیم کیلوگرم از یک مایع در دمای  $T_1$  با نیم کیلوگرم از همان مایع در دمای  $T_2$  در یک ظرف عایق مخلوط می‌گردد. با فرض

گرمای ویژه ثابت  $C$  برای این مایع، تغییرات آنتروپی سیستم (مایع) و محیط روی هم چقدر است؟

$$\Delta S = C \ln \left[ \frac{(T_1 T_2)^{1/2}}{2(T_1 + T_2)} \right] \quad (۲) \quad \Delta S = C \ln \left[ \frac{(T_1 + T_2)^2}{T_1 T_2} \right] \quad (۱)$$

$$\Delta S = C \ln \left[ \frac{(T_1 T_2)}{(T_1 + T_2)^2} \right] \quad (۴) \quad \Delta S = C \ln \left[ \frac{(T_1 + T_2)}{2(T_1 T_2)^{1/2}} \right] \quad (۳)$$

۴۷ - گاز ایده‌آلی با فشار و دمای اولیه  $P_1$  و  $T_1$  در دو فرایند متفاوت تا دمای  $T_2$  گرم می‌شود فرآیند اول فشار ثابت و فرآیند دوم

حجم ثابت است. آنتروپی نهایی گاز  $S_2$  در کدام حالت بیش‌تر است؟

- (۱) در انتهای فرآیند حجم ثابت  
(۲) در انتهای فرآیند فشار ثابت  
(۳) در انتهای هر دو فرآیند برابر است.  
(۴) تغییر آنتروپی در هر دو فرآیند صفر است.

۴۸ - شیب خطوط فشار ثابت برای یک گاز کامل بر روی نمودار T-S برابر است با:

$$\frac{T}{KS} \quad (۴) \quad \frac{T}{S} \quad (۳) \quad \frac{KT}{C_p} \quad (۲) \quad \frac{T}{KC_v} \quad (۱)$$

۴۹ - کدام یک از عبارات زیر صحیح است؟

- (۱) یک فرآیند آیزنتروپیک (Isentropic) فقط باید آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر باشد.  
(۲) یک فرآیند آدیاباتیکی می‌تواند برگشت‌ناپذیر ولی آدیاباتیکی باشد.  
(۳) یک فرآیند آیزنتروپیک می‌تواند به صورت برگشت‌ناپذیر اتفاق بیفتد.  
(۴) یک فرآیند آیزنتروپیک تحت هیچ شرایطی امکان‌پذیر نیست، زیرا قانون دوم ترمودینامیک نقض باشد.

۵۰ - طی یک فرآیند برگشت‌پذیر که روی یک سیستم بسته صورت می‌گیرد سیستم  $40 \text{ kJ}$  کار انجام داده و حرارت جذب شده

توسط سیستم  $40 \text{ kJ}$  است تغییر آنتروپی سیستم.....

- (۱) صفر است.  
(۲) منفی است.  
(۳) مثبت است.  
(۴) با اطلاعات موجود نمی‌توان پاسخ گفت.

۵۱ - سیستمی طی یک فرآیند  $150 \text{ kJ}$  حرارت در دمای  $300 \text{ K}$  از دست می‌دهد و مقدار  $100 \text{ kJ}$  کار روی آن انجام می‌شود. تغییر

آنتروپی ( $\Delta S$ ) سیستم....

- (۱) همواره منفی است.  
(۲) همواره مثبت است.  
(۳) برابر  $0.5 \text{ kJ/K}$   
(۴) گاهی مثبت و گاهی منفی است.



۵۲ - کدام یک از روابط زیر بین خواص ترمودینامیکی  $P, S, V$  صحیح است؟

$$V = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_h \quad (۱) \quad V = -T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_h \quad (۲) \quad V = \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_p \quad (۳) \quad V = - \left( \frac{\partial S}{\partial u} \right)_p \quad (۴)$$

۵۳ - یک بلوک آهنی به جرم 50kg در دمای 500K به داخل یک دریاچه با دمای 285K می‌افتد. این بلوک آهنی نهایتاً به تعادل حرارتی با آب دریاچه خواهد رسید. با فرض این که گرمای ویژه آهن  $0.45 \text{ kJ/kg}^\circ\text{K}$  باشد. تغییرات آنتروپی آهن، چه مقدار خواهد بود؟

$$-12.65 \text{ kJ/K} \quad (۱) \quad -15.45 \text{ kJ/K} \quad (۲) \quad +12.5 \text{ kJ/K} \quad (۳) \quad +14.5 \text{ kJ/K} \quad (۴)$$

۵۴ - اگر یک قطعه فلز، مثلاً آهن به جرم معین در داخل یک دریاچه بیفتد، میزان تغییرات آنتروپی سیستمی مرکب از آهن و دریاچه چه مقدار خواهد بود؟

$$\Delta S = 0 \quad (۱) \quad \Delta S > 0 \quad (۲) \quad \Delta S < 0 \quad (۳) \quad \Delta S \leq 0 \quad (۴)$$

۵۵ - آنتروپی سیستم ایزوله شده:

- (۱) یا ثابت می‌ماند و یا افزایش می‌یابد.  
(۲) ثابت می‌ماند.  
(۳) همیشه افزایش می‌یابد.  
(۴) همیشه کاهش می‌یابد.

۵۶ - معادله حالت یک گاز کامل به صورت  $PV^{0.25} = \text{cte}$  است. تغییر آنتروپی این گاز که از حالت  $T_1 = 10^\circ\text{C}$  و  $P_1 = 1 \text{ atm}$  به حالت

$T_2 = 20^\circ\text{C}$  تغییر می‌کند، بر حسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$  کدام است؟

$$0.1477 \quad (۱) \quad 0.2188 \quad (۲) \quad 0.3665 \quad (۳) \quad 0.8 \quad (۴)$$

۵۷ - شیب خطوط فشار ثابت نسبت به شیب حجم ثابت بخار آب روی نمودار T-S مطابق کدام یک از عبارات زیر است؟

- (۱) کوچک‌تر از یک است.  
(۲) بستگی به خواص بخار آب دارد.  
(۳) بزرگ‌تر از یک است.  
(۴) برابر یک است.

۵۸ - آنتروپی جرم معینی از یک گاز ایده‌آل پس از طی یک فرآیند تراکمی و دما ثابت:

- (۱) کاهش یا افزایش آنتروپی وابسته به مقدار برگشت‌پذیری فرآیند است.  
(۲) تغییر نمی‌کند.  
(۳) افزایش می‌یابد.  
(۴) کاهش می‌یابد.

۵۹ - شیب خط فشار ثابت ( $P = \text{Conste}$ ) بر روی دیاگرام مولبر ( $h-s$ ) عبارت است از:

$$T \quad (۱) \quad \frac{1}{T} \quad (۲) \quad \frac{1}{V} \quad (۳) \quad \frac{P}{T} \quad (۴)$$

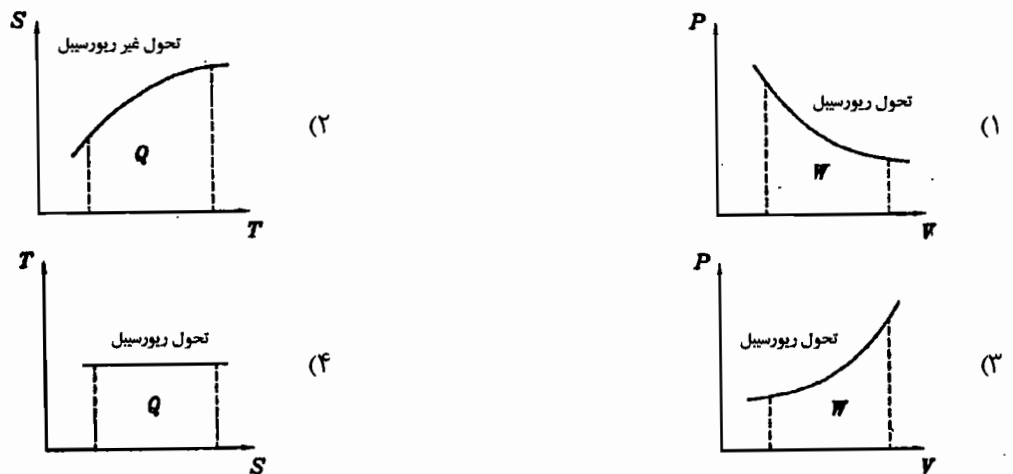
۶۰ - تغییر آنتروپی برای گاز آرمانی در یک فرآیند برابر است با:  $\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$ . چگونه فرایندی صورت گرفته است؟

- (۱) آدیاباتیک  
(۲) ایزنتروپیک  
(۳) دما ثابت  
(۴) فشار ثابت

۶۱- در مورد افزایش آنتروپی یک سیستم کدام جمله صحیح تر است؟

- (۱) آنتروپی یک سیستم همواره در حالت افزایش است.
- (۲) فقط از طریق انجام تحول غیر ریورسیبل و یا حرارت دادن به سیستم آنتروپی سیستم بالا می‌رود.
- (۳) فقط از طریق کاهش درجه حرارت و انجام تحول روی آن آنتروپی بالا می‌رود.
- (۴) فقط از طریق حرارت دادن آنتروپی بالا می‌رود.

۶۲- کدام سطح زیر منحنی تعیین شده در شکل را نشان می‌دهد؟



۶۳- یک سیکل کارنو بین دو منبع گرمایی در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و  $20^{\circ}\text{C}$  عمل می‌کند. اگر کار تولید شده این ماشین  $1000\text{kJ}$  باشد گرمای دفع شده چند  $\text{kJ}$  است؟

- (۱) 2610      (۲) 850      (۳) 610      (۴) 1600

۶۴- آنتروپی حالت‌های ابتدایی و انتهایی یک سیستم طی یک فرآیند برابرند ( $S_2 = S_1$ ). کدام عبارت در مورد این فرآیند درست است؟

- (۱) انتقال گرما نمی‌تواند به محیط باشد.
- (۲) انتقال گرما نمی‌تواند به سیستم باشد.
- (۳) تحول ایزنتروپیک است.
- (۴) تحول آدیباتیک است.

۶۵- دو قطعه بسیار بزرگ آهنی با درجه حرارت یکی  $1200\text{K}$  و دیگری  $600\text{K}$  به وسیله یک میله آهنی به هم متصل شده‌اند. انتقال حرارت به صورت بازگشت‌پذیر از طریق این میله با نرخ  $12\text{kJ/s}$  انجام می‌گیرد. نرخ افزایش آنتروپی در این فرآیند برابر با چند  $\text{J/kg}^{\circ}\text{K}$  است؟

- (۱) -10      (۲) صفر      (۳) 10      (۴) 20

۶۶- جریانی از یک ماده خالص به شدت  $2\text{ کیلوگرم بر ثانیه}$  و با آنتروپی  $4.2\text{kJ/kg}$  به طور کاملاً یکنواخت یا پایدار وارد یک حجم کنترل شده و پس از یک سری تحولات خارج می‌شود. در صورتی که آنتروپی جریان خروجی برابر  $5.3\text{kJ/kg}$  و شدت انتقال گرما از محیط (که دمای آن  $25^{\circ}\text{C}$  می‌باشد) به حجم کنترل، برابر  $30\text{KW}$  باشد، شدت تغییر خالص آنتروپی بر حسب کیلو وات بر درجه کلونین چند است؟

- (۱) 1.5      (۲) 1.9      (۳) 2.1      (۴) 2.3

۶۷ - یک قطعه مسی به جرم یک کیلوگرم را حرارت داده تا دمای آن از  $27^{\circ}\text{C}$  به  $327^{\circ}\text{C}$  برسد. گرمای ویژه مس  $0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  است.

تغییر انرژی داخلی و تغییر آنتروپی مس در ضمن این فرآیند عبارت است از:

$$\Delta S = 0, \Delta U = 120 \text{ kJ} \quad (۲) \qquad \Delta S = -1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}, \Delta U = 120 \text{ kJ} \quad (۱)$$

$$\Delta S = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}, \Delta U = 120 \text{ kJ} \quad (۴) \qquad \Delta S = 0.28 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}, \Delta U = 120 \text{ kJ} \quad (۳)$$

۶۸ - اگر تغییرات آنتروپی سیستمی برابر با صفر باشد ( $\Delta S_{\text{sys}} = 0$ )، کدام عبارت در تمامی شرایط برای تغییرات آنتروپی کل (سیستم و محیط) صحیح می باشد؟

(۱) بزرگ تر از صفر (۲) بزرگ تر و یا مساوی صفر (۳) برابر با صفر (۴) کوچک تر و یا مساوی صفر.

۶۹ - کدام یک از روابط زیر صحیح است؟

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_V \quad (۲) \qquad C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (۱)$$

$$C_v = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_T \quad (۴) \qquad C_v = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (۳)$$

۷۰ - در یک مخزن، اختلاط غیر عایق دو جریان یکی به شدت سه کیلوگرم بر ثانیه و با آنتروپی  $0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  و دیگری با شدت چهار

کیلوگرم بر ثانیه و آنتروپی  $4.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  به طور کاملاً یکنواخت (SSSF) مخلوط می شوند. آنتروپی جریان خروجی برابر  $5.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$

می باشد. اگر شدت انتقال حرارت از محیط به مخزن برابر 3700 کیلو وات و دمای محیط برابر  $30^{\circ}\text{C}$  باشد، شدت تغییر خالص آنتروپی (بر حسب کیلو وات بر درجه کلوین) چقدر است؟

(۱) 5.695 (۲) 17.9 (۳) 12.205 (۴) 3.263

۷۱ - در یک دستگاه مولد قدرت، بالاترین دما  $700^{\circ}\text{C}$  است. در صورتی که آب سرد مورد نیاز دستگاه  $10^{\circ}\text{C}$  باشد، بالاترین بازده گرمایی برابر است با:

(۱) 0.14 (۲) 0.29 (۳) 0.71 (۴) 0.86

۷۲ - یک پمپ حرارتی در زمستان هوای اتاقی را در  $27^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه می دارد در حالی که دمای محیط  $13^{\circ}\text{C}$  است. شدت انتقال حرارت به هوای اتاق 25kw و توان مصرفی 5kw می باشد. این پمپ حرارتی چگونه است؟

(مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

(۱) ممکن (۲) برگشت پذیر ولی محتمل

(۳) غیرممکن (۴) برگشت ناپذیر ولی غیرممکن

۷۳ - یک ماشین حرارتی بین دو منبع گرم و سرد با دماهای  $427^{\circ}\text{C}$  و  $147^{\circ}\text{C}$  کار می کند. اگر گرمایی که این ماشین حرارتی به منبع سرد می دهد برابر 600 KJ باشد، حداکثر کار انجام شده توسط این ماشین حرارتی بر حسب kw و نیز حداکثر راندمان آن

به ترتیب چقدر است؟ (مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

(۱) 500, 0.5 (۲) 500, 0.4 (۳) 600, 0.5 (۴) 400, 0.4

## « پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل چهارم »

۱ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مطابق بیان کلوین - پلانک، نمی‌توان ماشینی ساخت که فقط با یک منبع حرارتی، تبادل گرمایی نماید و کار تولید کند.

۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

چون جمع گرماهای تبادل شده با جمع کارهای مبادله شده برابر نیست، بنابراین، قانون اول ترمودینامیک نقض می‌شود. ولی این مسئله الزاماً قانون دوم ترمودینامیک را نقض نمی‌کند.

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

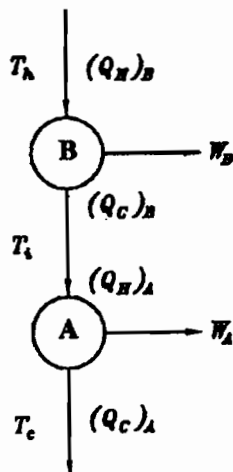
۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{(273+100)}{(273+660)} = 0.6$$

اما طبق اصل کارنو، راندمان حرارتی به نوع سیال به کار رفته بستگی نداشته و فقط تابع دما دو منبع گرم و سرد می‌باشد. پس گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۷ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.



$$\eta_3 = \frac{W_{net}}{(Q_H)_B} = \frac{W_A + W_B}{(Q_H)_B}$$

$$\eta_3 = \frac{(Q_H)_B - (Q_C)_A}{(Q_H)_B} = 1 - \frac{(Q_C)_A}{(Q_H)_B} \quad (I)$$

$$\eta_1 = \frac{(Q_H)_B - (Q_C)_B}{(Q_H)_B} \rightarrow (Q_H)_B = \frac{(Q_C)_B}{1 - \eta_1} \quad (II)$$

$$\eta_2 = \frac{(Q_H)_A - (Q_C)_A}{(Q_H)_A} \rightarrow (Q_C)_A = (Q_H)_A (1 - \eta_2) \quad (III)$$

حال روابط (II) و (III) را در رابطه (I) جایگزین می‌کنیم، خواهیم داشت:

$$\eta_3 = 1 - \frac{(Q_H)_A (1 - \eta_2)}{(Q_C)_B} \xrightarrow{(Q_H)_A = (Q_C)_B} \eta_3 = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2$$

۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\beta = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{(20 + 460)}{(80 - 20)} = \frac{480}{60} = 8$$

۱۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$Q_H = \Delta h = h_{fg} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{298.15}{373.15} = 0.2, \eta = \frac{W_{net}}{Q_H} \rightarrow W = 453.63 \text{ kJ}$$

۱۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۱۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{298}{523} = 0.43$$

$$\eta = \frac{W_{net}}{Q_H} = \frac{50}{100} = 0.5$$

چون راندمان سیکل از راندمان سیکل کارنو بزرگتر است. فرایند امکان پذیر نیست.

۱۳ - گزینه های ۲ و ۴ صحیح می باشند.

$$\beta_c = \frac{T_L}{T_H - T_L} \rightarrow \beta_c = \frac{240}{60} = 4$$

$$\beta = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|} \rightarrow \beta = \frac{5}{25 - 5} = 0.25 < \beta_c$$

چون  $\beta < \beta_c$  است پس این سیکل ممکن و برگشتناپذیر است. پس گزینه های ۲ و ۴ هر دو صحیح هستند.

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

ضریب عملکرد، زمانی حداکثر است که سیکل یخچالی برگشت پذیر باشد. در این صورت توان مصرفی نیز حداقل خواهد بود. پس:

$$\beta = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{238}{306 - 238} = 3.5$$

$$\beta = \frac{Q_L}{W} = \frac{1230}{W} \rightarrow W = 351.42 \text{ W att}$$

۱۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$T_H = 500^\circ \text{K}, |Q_H| = 1500 \text{ kJ} \rightarrow \Delta S_H = \frac{-|Q_H|}{T_H} = \frac{-1500}{500} = -3 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_L = +3 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۱۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\beta = \frac{T_L}{T_H - T_L} \rightarrow 5 = \frac{T_L}{293 - T_L} \rightarrow T_L = -28.8^\circ \text{C}$$

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\beta'_c = \frac{Q_H}{W_{\text{net}}} = \frac{T_H}{T_H - T_L} \xrightarrow{\beta'_c = 2\beta_c} T_H = 2T_L$$

$$\beta_c = \frac{Q_L}{W_{\text{net}}} = \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\eta = \frac{W_{\text{net}}}{Q_H} \rightarrow 0.4 = \frac{200}{Q_H} \rightarrow Q_H = 500 \text{ MW}$$

$$Q_H - Q_L = W \rightarrow Q_L = 300 \text{ MW}, Q_L = \dot{m} C_p \Delta T$$

$$300 \times 10^3 = \dot{m} \times 4.18 \times 12 \rightarrow \dot{m} = 5980.8 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

۱۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = 1 \times \ln \frac{127 + 273}{27 + 273} - 0.287 \ln \frac{3.5}{1} \rightarrow \Delta S = 0.0718 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

۲۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

البته فرآیند باید برگشت پذیر باشد.

۲۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$W = -\int v dP$$

$$W = -v(P_2 - P_1) \rightarrow -4.5 \times 10^3 = -0.001(P_2 - P_1) \rightarrow P_2 - P_1 = 4.5 \times 10^6$$

$$P_2 = (4.5 \times 10^6) + (1 \times 10^5) = 4.6 \times 10^6 \text{ Pa} \rightarrow P_2 = 46 \text{ bar}$$

۲۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{150}{300} = 0.5 \rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = -0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۲۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\beta = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{30 + 273.15}{30 - (-20)} = 6.063$$

۲۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \Delta S = 75 \times 0.12 \ln \frac{104.8 + 460}{800 + 460} \rightarrow \Delta S = -7.22 \frac{\text{Btu}}{\text{R}}$$

۲۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S = 7 \ln \frac{70 + 460}{120 + 460} - 1.987 \ln \frac{1}{10} \rightarrow \Delta S = 3.95 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol}^\circ \text{F}}$$

۲۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

قانون دوم ترمودینامیک را می توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{dS_{c.v.}}{dt} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_i s_i \geq \sum \left( \frac{\dot{Q}_{c.v.}}{T} \right) \quad (I)$$

برای فرایند steady state ، آنتروپی واحد جرم در هر نقطه حجم کنترل هیچ گونه تغییری نسبت به زمان نخواهد کرد و بنابراین:

$$\frac{dS_{c.v.}}{dt} = 0$$

اگر حجم کنترل تک جریانی باشد می توان رابطه (I) را چنین نوشت:

$$\dot{m}(s_e - s_i) \geq \sum \left( \frac{\dot{Q}_{c.v.}}{T} \right)$$

با فرض فرایند آدیاباتیکی نتیجه می شود:

$$s_e \geq s_i$$

که علامت تساوی برای فرایند آدیاباتیکی برگشت پذیر صادق است.

۲۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

برای گاز ایده آل:  $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$  برای فرایند فشرده شدن ایزوترم  $\left( T_2 = T_1, \frac{P_2}{P_1} > 1 \right)$  خواهیم داشت:

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \rightarrow \Delta S < 0$$

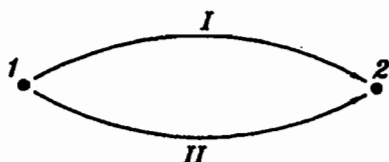
۲۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

سیکل کارنو شامل دو تحول همدمای برگشت پذیر و دو تحول آدیاباتیکی برگشت پذیر است و برای گاز کامل آنتالپی و انرژی داخلی فقط تابع دما می باشد.

۳۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۳۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

فرض کنیم سیستمی از شرایط اولیه تعادلی ۱ به شرایط ثانویه مشابه تعادلی ۲ توسط دو فرآیند (I) و (II) می رسد. با توجه به این که آنتروپی تابع حالت (نقطه ای) می باشد خواهیم داشت:



$$\Delta S_I = S_2 - S_1 \rightarrow \Delta S_I = \Delta S_{II}$$

$$\Delta S_{II} = S_2 - S_1$$

۳۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۳۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۳۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$(\dot{m}C_p\Delta T)_{HOT} = (\dot{m}C_p\Delta T)_{COLD} \Rightarrow \Delta T_{HOT} = 80^\circ C$$

$$(T_2)_{HOT} = 175 - 80 = 95^\circ C$$

$$\Delta S_{HOT} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times \ln \frac{95 + 273}{175 + 273} = -0.197 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

۳۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۳۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$T_2 = \gamma T_1 \rightarrow T_2 = 417.41^\circ K, \quad C_p = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} = 1.004 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\Delta S = mC_p \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \Delta S = 1 \times 1.004 \ln \frac{417.41}{298.15} \rightarrow \Delta S = 0.3378 \frac{kJ}{K}$$

۳۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

طبق رابطه ماکسول:  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$  اما آب در  $4^\circ C$  حداقل حجم مخصوص را دارد و لذا:

$$T < 4^\circ C: \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > 0$$

$$T = 4^\circ C: \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = 0$$

$$T > 4^\circ C: \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P > 0 \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P < 0$$

۳۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad \frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{1}{2}, C_v = C_p - R = \frac{3}{2}R$$

$$\Delta S = \frac{3}{2}R \ln \frac{1}{2} + R \ln \frac{1}{2} \rightarrow \Delta S = -\frac{5}{2}R \ln 2$$

۴۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۴۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

با توجه به این که مخزن بسیار بزرگ است، دمای آن را می توان ثابت فرض نمود.

$$Q = mC_p\Delta T = 100 \times 0.4 \times (27 - 307) = -11200 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{\text{مخزن}} = \frac{Q}{T} = \frac{11200}{300} = 37.33 \frac{kJ}{K}$$



۴۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در فرایند فشار ثابت (و برگشت پذیر) داریم:

$$T\Delta s = \Delta u + \int Pdv \Rightarrow T\Delta s = \Delta h \rightarrow h_{fg} = Ts_{fg}$$

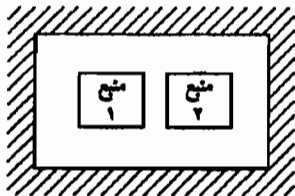
۴۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{surr} + \Delta S_{sys} \geq 0$$

$$\begin{cases} \Delta S_{surr} = \frac{\delta Q}{T} \\ \delta Q < 0 \end{cases} \rightarrow \Delta S_{surr} < 0$$

لذا  $\Delta S_{sys} > 0$  بوده و گزینه ۱ صحیح است.

۴۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.



$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr} \geq 0$$

$$\Delta S_{surr} = 0 \rightarrow \Delta S_{sys} \geq 0 \text{ (فرآیند آدیاباتیک است)}$$

اما چون فرایند بازگشتناپذیر است لذا:  $\Delta S_{sys} > 0$

۴۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta u = q - w \xrightarrow{w=0} q = \Delta u = C_v \cdot \Delta T$$

$$C_v = \frac{k}{C_p} \rightarrow C_v = 0.717 \rightarrow q = 0.717(600 - 350) = 179.27 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\Delta S_{\text{محیط}} = \frac{q}{T} = \frac{179.27}{(273 + 25)} = 0.6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$$

۴۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta S_{\text{surr}} = 0, \Delta S_{\text{sys}} = \Delta S_{\text{subsys1}} + \Delta S_{\text{subsys2}}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = m_1 C_1 \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_1} + m_2 C_2 \ln \frac{T_{\text{eq}}}{T_2}, T_{\text{eq}} = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} = \frac{1}{2} C \ln \left( \frac{T_1 + T_2}{2T_1} \right) + \frac{1}{2} C \ln \left( \frac{T_1 + T_2}{2T_2} \right)$$

$$\Delta S_{\text{total}} = C \ln \left[ \frac{T_1 + T_2}{2(T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}} \right]$$

۴۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$s_2 - s_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow (s_2 - s_1)_{P=\text{cte}} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$s_2 - s_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1} \Rightarrow (s_2 - s_1)_{V=\text{cte}} = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$C_p > C_v \rightarrow (s_2)_{P=\text{cte}} > (s_2)_{V=\text{cte}}$$

۴۸ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \frac{T}{C_p} = \frac{T}{kC_v}$$

۴۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۵۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta S \geq \frac{\delta Q}{T} \rightarrow \Delta S \geq \frac{+40}{T}$$

پس همواره تغییر در آنترپی سیستم مثبت بوده ( $\Delta S > 0$ ) و گزینه ۳ جواب مسئله است.

۵۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq \frac{\delta S}{T} \Rightarrow \Delta S_{\text{sys}} \geq \frac{-150}{300} = -0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۵۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$dh = Tds + vdp \xrightarrow{h=\text{cte}} v = -T \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_h$$

۵۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S = mC \ln \frac{T_2}{T_1} \rightarrow \Delta S = 50 \times 0.45 \ln \frac{285}{500} = -12.65 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۵۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} \geq 0 \\ \Delta S_{\text{surr}} = 0 \text{ آب دریاچه خیلی زیاد است} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

۵۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{\text{sys}} \geq \frac{\delta Q}{T} \xrightarrow{\delta Q=0} \Delta S_{\text{sys}} \geq 0$$

۵۶ - گزینه \* صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

چون  $C_p$  گاز داده نشده است، لذا تغییرات آنترپی گاز قابل محاسبه نیست.

۵۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \xrightarrow{P=\text{cte}} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{P=\text{cte}} = \frac{T}{C_p}$$

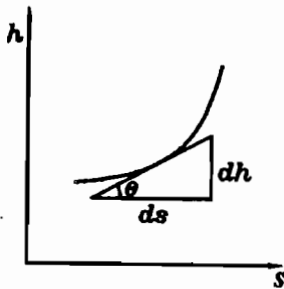
$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \xrightarrow{V=\text{cte}} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V=\text{cte}} = \frac{T}{C_v}$$

$$C_p > C_v \rightarrow \frac{T}{C_p} < \frac{T}{C_v} \rightarrow \left( \frac{T/C_p}{T/C_v} \right) < 1$$

۵۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \xrightarrow{T_2=T_1}$$

$$\Delta S = -R \ln \frac{P_2}{P_1} \xrightarrow{P_2 > P_1} \Delta S < 0 \rightarrow S_2 < S_1$$



۵۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

نمودار آنتالپی بر حسب آنتروپی (h-s) را نمودار مولیر می گوئیم.

$$dh = Tds + vdp \xrightarrow{P=cte} dh = Tds \rightarrow \tan \theta = \frac{dh}{ds} = T$$

۶۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

فرآیند هم‌دما

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \xrightarrow{T_2=T_1} \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

۶۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۶۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۶۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\eta_c = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{293.15}{773.15} = 0.62$$

$$\eta_c = \frac{W_{net}}{Q_H} \rightarrow 0.62 = \frac{1000}{Q_H} \rightarrow Q_H = 1610 \text{ kJ}$$

$$W_{net} = 1000 = Q_H - Q_L \rightarrow Q_L = 610 \text{ kJ}$$

۶۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۶۵ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta S_1 = \frac{\delta Q}{T} = \frac{-12000}{1200} = -10 \frac{\text{J}}{\text{K.s}}$$

تغییر آنتروپی منبع گرم

$$\Delta S_2 = \frac{\delta Q}{T} = \frac{+12000}{600} = +20 \frac{\text{J}}{\text{K.s}}$$

تغییر آنتروپی قطعه سرد

$$\Delta S_{total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 20 - 10 = +10 \frac{\text{J}}{\text{K.s}}$$

۶۶ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

2kg از ماده را که در واحد زمان وارد حجم کنترل می شود، به عنوان سیستم در نظر می گیریم (در صورت مسیله واحد آنتروپی  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$

می باشد).

$$\Delta S_{sys} = 0$$

چون فرآیند steady state است پس تغییر آنتروپی سیستم صفر است:

$$\Delta S_{\text{surr}} = m_e s_e - m_i s_i - \frac{Q}{T} = (2 \times 5.3) - (2 \times 4.2) - \frac{30}{298} = 2.1 \frac{\text{KW}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 2.1 \frac{\text{KW}}{\text{K}}$$

۶۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\Delta U = mC(T_2 - T_1) = 1 \times 0.4(327 - 27) = 120 \text{ kJ}$$

$$\Delta S = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 1 \times 0.4 \ln \frac{273 + 327}{273 + 27} = 0.277 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۶۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.  
طبق قانون دوم ترمودینامیک:

$$\Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} \geq 0 \xrightarrow{\Delta S_{\text{sys}}=0} \Delta S_{\text{surr}} \geq 0$$

۶۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$dU = TdS - pdV \xrightarrow{V=\text{cte}} C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

۷۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\Delta S_{\text{surr}} = m_e s_e - \sum m_i s_i - \frac{3700}{303} \rightarrow \Delta S = 5.69 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 5.69 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

۷۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{700 - 10}{700 + 273.15} = 0.709$$

۷۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\beta' = \frac{T_H}{T_H - T_L} = \frac{300}{40} = 7.5$$

ممکن  $\Rightarrow \beta' > \beta'$  واقعی کارنو  $\Rightarrow$

$$\beta' = \frac{Q_H}{Q_H - Q_L} = \frac{Q_H}{W_C} = \frac{25}{5} = 5$$

۷۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{147 + 273}{427 + 273} = 1 - \frac{420}{700} = 0.4$$

$$\eta = \frac{\omega_{\text{net}}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}, \quad 0.4 = 1 - \frac{600}{Q_H} \rightarrow Q_H = 1000$$

$$0.4 = \frac{\omega_{\text{net}}}{1000} \Rightarrow \omega_{\text{net}} = 400$$

## فصل پنجم

### ترمودینامیک فرایندهای جریانی

بسیاری از دستگاه‌هایی که در صنایع شیمیایی، نفتی و صنایع مربوطه به کار می‌روند، باید برای تغییر مکان سیالات طراحی شوند، از این رو درک روابط جریان، برای مهندس شیمی ضروری است. این روابط بر اصول زیر استوارند: بقای جرم، اصل اندازه حرکت خطی (قانون دوم نیوتن) و قوانین اول و دوم ترمودینامیک. در این فصل چند کاربرد از ترمودینامیک در فرایندها ارائه می‌شود.

#### جریان در لوله‌ها

جریان حالت پایدار یک گاز در یک لوله با سطح مقطع ثابت را در نظر می‌گیریم. فرض می‌کنیم این جریان آدیاباتیک نیز باشد. با این شرایط معادله جرم و انرژی چنین بیان می‌شوند:

$$\rho u A = \text{const.} \Rightarrow d\left(\frac{uA}{V}\right) = 0 \quad (5-1)$$

$$dH = -u du \quad (5-2)$$

ماکزیمم مقدار سرعت برای یک جریان آدیاباتیک در لوله‌ای با سطح مقطع ثابت وقتی حاصل می‌شود که  $dS=0$  باشد و چنین بیان می‌شود:

$$u_{\max}^2 = -g_c V^2 \left(\frac{dP}{dV}\right) \quad (5-3)$$

این رابطه معادل با سرعت صوت در سیال نیز می‌باشد. بنابراین:

حداکثر سرعت قابل حصول سیال در لوله‌ای با سطح مقطع ثابت، سرعت صوت است. یعنی اگر با سرعت زیر صوت شروع کنیم، سرعت صوت حداکثر سرعتی است که در یک مجرا با مقطع ثابت می‌توان به آن رسید. سرعت صوت همواره در خروجی لوله به دست خواهد آمد. اگر طول لوله زیاد شود، سرعت جریان جرمی طوری کاهش می‌یابد؛ که باز هم در خروجی لوله طویل شده سرعت صوت به دست آید.

## شیپوره‌ها (نازل‌ها)

در این وسایل به دلیل تغییر در سطح مقطع موجود برای سیال، انرژی داخلی و جنبشی آن به هم‌دیگر تبدیل می‌شوند. مثلاً، یک شیپوره و اگر برای افزایش سرعت طراحی می‌شود. جریان در شیپوره‌ها را می‌توان آدیاباتیک فرض نمود. (به دلیل سرعت بالای جریان و سطح کم انتقال حرارت) رابطه سرعت سیال و سطح مقطع شیپوره چنین به‌دست می‌آید:

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \frac{du}{u} \quad (۴ - ۵)$$

که در آن  $M$  نسبت سرعت حقیقی سیال به سرعت صوت در سیال می‌باشد و عدد ماخ نام دارد. رابطه فوق چگونگی تغییر سرعت با سطح مقطع را در شیپوره نشان می‌دهد و برای ارزیابی عملکرد شیپوره بسیار مهم است. نکات زیر در مورد شیپوره‌ها صادق است:

الف) تغییر آنتالپی و فشار همواره در خلاف جهت تغییرات سرعت خواهد بود. (افزایش سرعت باعث کاهش  $H$  و  $P$  و کاهش سرعت باعث افزایش آن‌ها خواهد شد).

ب) اگر  $M > 1$ ؛ یعنی سرعت سیال، بالاتر از سرعت صوت است (جریان فراصوتی یا SuperSonic) در این حالت تغییرات  $A$  و  $u$  هم‌سو هستند یعنی افزایش یا کاهش یکی باعث افزایش یا کاهش دیگری می‌گردد.

ج) اگر  $M < 1$ ؛ سرعت سیال کمتر از سرعت صوت است (جریان زیرصوتی یا SubSonic). در این حالت تغییرات  $A$  و  $u$  ناهم‌سو خواهند بود یعنی افزایش  $A$  باعث کاهش  $u$  و بالعکس می‌گردد.

هنگامی که در شیپوره‌ها فشار افزایش یابد، با یک فرآیند تراکم روبه‌رو هستیم و چنین وسیله‌ای را دیفیوزر گوئیم. دیفیوزرها برای متراکم کردن هوای ورودی موتور هواپیماهای جت به کار می‌روند.

اگر ورودی شیپوره را جریان زیرصوت در نظر بگیریم (که اغلب چنین است). نکات زیر را خواهیم داشت:

۱- هرگاه یک شیپوره همگرا و اگر داشته باشیم که خروجی آن فراصوت باشد، در این صورت سرعت در گلوگاه (throat) این شیپوره برابر سرعت صوت خواهد بود.

$$u_{throat} = -g_c V^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_s$$

۲- در یک شیپوره همگرا، حداکثر سرعت قابل حصول سرعت صوت است. بنابراین، این شیپوره می‌تواند شدت جریان ثابتی را به ناحیه‌ای با فشار متغیر منتقل نماید، به شرطی که شرایط در خروجی آن طوری باشد که همواره حداکثر سرعت را در خروجی

داشته باشیم. این شرایط وقتی حاصل می‌شود که  $\frac{P_2}{P_1}$  از حد معینی به نام نسبت فشار بحرانی کمتر باشد (اندیس‌های 1 و 2

شرایط ورودی و خروجی را نشان می‌دهند) اگر سیال یک گاز آرمانی باشد و سرعت در ورودی را ناچیز بگیریم، نسبت فشار بحرانی چنین به‌دست می‌آید:

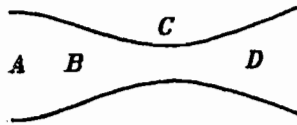
$$\frac{P_2}{P_1} = \left( \frac{1}{\gamma + 1} \right)^{\gamma / \gamma - 1} \quad (۵ - ۵)$$

هرگاه نسبت  $\frac{P_2}{P_1}$  مساوی یا کمتر از مقدار فوق باشد، سرعت در خروجی شیپوره همگرا به سرعت صوت می‌رسد.

هم‌چنین برای یک گاز آرمانی، سرعت در گلوگاه ( $u_{throat}$ ) از رابطه (۳ - ۵) چنین به‌دست می‌آید:

$$u_{\text{throat}}^2 = \gamma P_2 V_2 \quad (۵-۶)$$

مثال ۱: در نازل نشان داده شده سرعت مافوق صوت در کدام مقطع ممکن است به وجود آید:



- (۱) A  
(۲) B  
(۳) C  
(۴) D

حل: همان‌گونه که گفته شد، اگر در گلوگاه (C) به سرعت صوت برسیم، در مقطع D جریان فراصوتی خواهیم داشت و در D با افزایش سطح مقطع شیپوره، سرعت افزایش خواهد یافت. به جز D در هیچ مقطع دیگری نمی‌توان به سرعتی بالاتر از سرعت صوت رسید. پس گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

### کمپرسورها

برای کمپرسورها معمولاً تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل ناچیزند. اگر موازنه انرژی مکانیکی را در مورد کل فرایند بین خطوط ورودی و خروجی به کار ببریم، خواهیم داشت:

$$W_s = Q - \Delta H \quad (۵-۷)$$

و اگر فرایند آدیاباتیک فرض شود، خواهیم داشت:

$$W_s = -\Delta H \quad (۵-۸)$$

اگر موازنه انرژی مکانیکی را بنویسیم، برای یک فرآیند برگشت‌پذیر (بدون اصطکاک) خواهیم داشت:

$$W_s = -\int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (۵-۹)$$

نکته: برای فرایند تراکم برگشت‌پذیر و همدمای یک گاز واقعی در یک کمپرسور خواهیم داشت:

$$Q + m_i h_i = m_e h_e + W_s$$

$$T(S_e - S_i) + m_i h_i = m_e h_e + W_s \quad (m_i = m_e = \dot{m})$$

$$\dot{W}_s = \frac{W_s}{\dot{m}} = g_i - g_e = RT \ln \frac{f_i}{f_e} \quad (۵-۱۰)$$

$$W_s = RT \ln \frac{\phi_i \cdot P_i}{\phi_e \cdot P_e} \quad (۵-۱۱)$$

برای یک فرایند ایزنتروپیک معادله (۵-۷) نیز به شکل  $W_s = -(\Delta H)_s$  درمی‌آید.

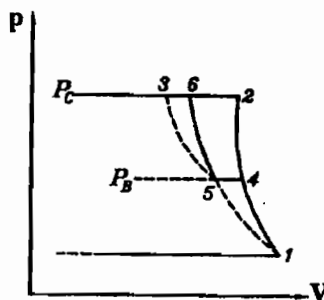
بسته به این که داده‌های آنتالپی یا مسیر P-V فرایند را داشته باشیم، یکی از معادلات فوق برای محاسبه کار مناسب خواهند بود. اگر مسیر فرایند ایزنتروپیک باشد، حداقل کار محوری برای یک فرآیند تراکم مشخص لازم خواهد بود. بنابراین، بازدهی کمپرسور چنین تعریف می‌شود:

$$\eta = \frac{W_s(\text{isentropic})}{W_a} \quad (۵-۱۲)$$

که  $W_a$  کار مصرفی واقعی می‌باشد.

## تراکم چند مرحله‌ای

در عمل برای افزایش بازده و کاهش هزینه ساخت کمپرسورها، عمل تراکم عموماً در چند مرحله انجام می‌شود. (شکل ۱ - ۵) دو مسیر متفاوت برای یک عمل تراکم را نشان می‌دهد. یکی مسیر آدیاباتیکی (1 ← 2) و دیگری مسیر هم‌دما (1 ← 3). با توجه به رابطه (۹) - ۵ از روی شکل مشخص است که مسیر هم‌دما به اندازه مساحت 1-2-3 کار فیزیکی کمتری لازم دارد.



شکل (۱-۵): مقایسه تراکم یک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای

اما عمل تراکم اغلب به فرآیند آدیاباتیکی نزدیک‌تر است تا هم‌دما. به همین دلیل با تقسیم کردن فرآیند به دو مرحله و سرد کردن گاز تا دمای اولیه در بین دو مرحله سعی می‌کنیم به فرآیند هم‌دما نزدیک‌تر شویم. (1 ← 4 ← 5 ← 6). به همین ترتیب با افزایش تعداد مراحل، کار فیزیکی لازم کمتر خواهد شد. در حالت کلی برای تراکم، یک فرآیند هم‌دما همواره کار کمتری از فرآیند آدیاباتیکی لازم دارد.

**نکته ۱:** در عمل تراکم چند مرحله‌ای کار کلی فیزیکی لازم وقتی حداقل است که کار فیزیکی در تمام مراحل یکسان باشد، مشروط بر این که بعد از هر مرحله گاز تا دمای اولیه سرد شود.

برای یک فرآیند هم‌دما، حداقل کار فیزیکی لازم (فرآیند برگشت‌پذیر) از رابطه (۷ - ۵) به شکل زیر به دست می‌آید:

$$W_s = T\Delta S - \Delta H \quad (۱۳ - ۵)$$

اگر گاز را آرمانی فرض کنیم برای یک مول گاز خواهیم داشت:

$$W_s = -RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (۱۴ - ۵)$$

**نکته ۲:** از رابطه فوق، مشخص می‌گردد که هرگاه در تراکم هم‌دمای یک گاز آرمانی، نسبت فشارها یکسان باشد، کار فیزیکی لازم نیز برابر خواهد بود. بنابراین، با توجه به نکته ۱، برای یک گاز آرمانی در تراکم چند مرحله‌ای کار کل لازم وقتی حداقل می‌شود که نسبت فشارها در تمام مراحل برابر باشد.

**نکته ۳:** برای یک گاز آرمانی در تراکم دو مرحله‌ای با فشار اولیه  $P_1$ ، فشار میانی  $P$  و فشار نهایی  $P_2$ ، کار لازم وقتی حداقل است

$$\text{که } \frac{P}{P_1} = \frac{P_2}{P} \text{ یا } P = \sqrt{P_1 P_2} \text{ باشد.}$$

**نکته ۴:** برای گازهای حقیقی نیز یکسان بودن نسبت فشارها در تمام مراحل کار فیزیکی لازم را به حداقل می‌رساند.

**نکته ۵:** برای یک گاز آرمانی در تراکم سه مرحله‌ای با فشار اولیه  $P_1$ ، فشارهای میانی  $P_x$ ،  $P_y$  و فشار نهایی  $P_2$  کار لازم زمانی حداقل است که:

$$P_x = \sqrt[3]{P_1^2 \cdot P_2} \quad , \quad P_y = \sqrt[3]{P_1 \cdot P_2^2} \quad (۱۵ - ۵)$$



نکته ۶: اگر یک گاز آرمانی از شرایط اولیه  $T_1$  و  $P_1$  به فشار  $P_2$  فشرده شود، کار لازم برای حالتی که تراکم آیزنتروپیک باشد، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$W_s = C_p T_1 \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \right] = \frac{\gamma R T_1}{\gamma-1} \left[ 1 - \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right] \quad (5-16)$$

که  $C_p$  برای گاز آرمانی ثابت فرض شده است. اگر دما در پایان تراکم آیزنتروپیک را  $T_2'$  بگیریم خواهیم داشت:

$$T_2' = T_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (5-17)$$

حال اگر  $T_2$  دمای گاز در پایان فرآیند تراکم غیرآیزنتروپیک باشد، می‌توان نوشت:

$$\eta = \frac{T_2' - T_1}{T_2 - T_1} \quad (5-18)$$

## پمپ‌ها

این تجهیزات جهت انتقال مایعات به کار می‌روند. معادلات آن‌ها شبیه معادلات کمپرسورهاست، با این تفاوت که محاسبات بر اساس خواص مایعات فشرده انجام می‌شوند. یک رابطه مفید برای فرآیند آیزنتروپیک به صورت  $dH = V dP$  است که برای محاسبه کار استفاده می‌شود:

$$W_s (\text{isentropic}) = -(\Delta H)_s = -\int_{P_1}^{P_2} V dP \quad (5-19)$$

در پمپ کردن، تغییرات دمایی ناچیز است و در شرایط دور از نقطه بحرانی خواص مایع به فشار حساس نیست، لذا رابطه (۵-۱۹) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$W_s (\text{isentropic}) = -(\Delta H)_s = -V(P_2 - P_1) \quad (5-20)$$

برای یک پمپ بین کار مصرفی واقعی و کار مصرفی در حالت آیزنتروپیک رابطه زیر برقرار است:

$$\eta = \frac{W_s}{W_a} \quad (5-21)$$

که  $W_a$  کار مصرفی واقعی می‌باشد.

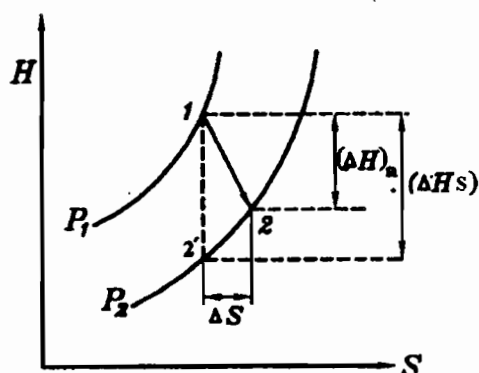
## توربین‌ها

برای توربین‌ها معمولاً تغییر انرژی‌های پتانسیل و جنبشی و میزان گرمای انتقال یافته ناچیز فرض می‌شود. بنابراین معادله انرژی به صورت  $W_s = -\Delta H$  درمی‌آید.

بازده یک توربین را به شکل میزان کار تولیدی واقعی به میزان کار حاصل از فرآیند آیزنتروپیک در نظر می‌گیرند.

$$\eta = \frac{W_a}{W_s (\text{isentropic})} = \frac{(\Delta H)_a}{(\Delta H)_s}$$

نمودار H-S برای انبساط آدیباتیک در توربین مطابق شکل زیر است.



شکل (۲ - ۵): نمودار H-S برای انبساط آدیباتیک

### فرآیندهای فشارشکن (Throttling)

با مراجعه به شکل (۲ - ۵) می‌توان مسیری دیگر برای فرآیند انبساط آدیباتیک در نظر گرفت. به طوری که از منحنی  $P_1$  تا  $P_2$  با یک خط افقی به هم وصل شوند. این فرآیند یک انبساط در آنتالپی ثابت خواهد بود. چنین فرآیندهایی را اختناق (Throttling) یا فشارشکن گویند و نتیجه آن‌ها افت فشار سیال است. این فرایندها، همواره توأم با افزایش آنتروپی هستند (در شکل ۲ - ۵ نیز مشخص است که یک خط افقی نمی‌تواند در آنتروپی ثابت رسم شود). هنگامی که سیالی از میان مانعی هم‌چون یک روزنه، یک شیر نیمه باز و ... عبور کند، طوری که تغییر قابل ملاحظه‌ای در انرژی جنبشی آن حاصل نشود، در واقع یک فرآیند فشارشکن رخ می‌دهد. معادله انرژی این فرآیندها به صورت  $\Delta H = 0$  درمی‌آید. یک نتیجه مهم دیگر این فرآیند، تغییر دمای سیال است. بررسی تغییرات دمای سیال در فرآیند اختناق با تعریف ضریبی به نام ضریب ژول - تامسون ( $\mu_j$ ) صورت می‌گیرد:

$$\mu_j = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (۲۲ - ۵)$$

نکته: به طور کلی در یک فرآیند اختناق می‌توان نوشت:

$$P_2 < P_1, \quad v_2 > v_1 \quad (\nu: \text{حجم ویژه})$$

$$\rho_2 < \rho_1, \quad V_2 > V_1 \quad (V: \text{سرعت سیال})$$

$$E_{k_2} > E_{k_1}, \quad s_2 > s_1$$

$$h_1 = h_2$$

تغییرات دما به علامت ضریب ژول - تامسون بستگی دارد:

$$\mu_j > 0 \rightarrow T_2 < T_1$$

$$\mu_j = 0 \rightarrow T_2 = T_1$$

$$\mu_j < 0 \rightarrow T_2 > T_1$$

برای اغلب گازهای حقیقی در شرایط متوسط  $T$  و  $P$ ،  $\mu_j$  مثبت است، اما با افزایش فشار به صفر می‌رسد که این نقاط را نقاط وارونگی (Inversion points) گویند و مکان هندسی چنین نقاطی را منحنی وارونگی نامند.

از مقادیر  $\mu_j$  برای اندازه‌گیری ظرفیت گرمایی و مشتقات آن‌ها می‌توان استفاده کرد. روابط زیر برای  $\mu_j$  برقرار هستند:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_p \mu_j \quad (۲۳ - ۵)$$

$$C_p = \frac{-V}{\mu_j - (\partial T / \partial P)_s} \quad (5 - 24)$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = - \left[ \frac{\partial (\mu_j C_p)}{\partial T} \right]_P \quad (5 - 25)$$

$$\mu_j = - \frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] \quad (5 - 26)$$

از رابطه (۵ - ۲۶) می توان برای محاسبه ضریب ژول - تامسون استفاده کرد. از رابطه (۵ - ۲۶) می توان ثابت کرد که برای منحنی وارونگی داریم:

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (5 - 27)$$

با توجه به این که در یک فرایند فشارشکن، معمولاً هم دما و هم فشار کاهش می یابند، این فرایند برای مایع سازی گازها و سرماسازی استفاده می شود. هم چنین در کالری متر خفگی نیز برای تعیین آنتالپی و کیفیت بخار آب یک خط لوله از فرایند فشارشکن استفاده می شود.

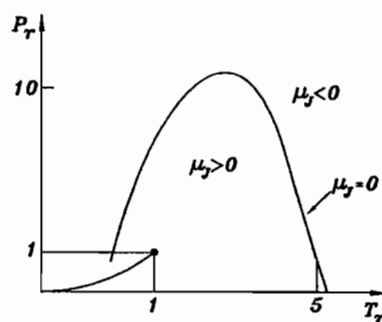
در فشارهای کم، نقطه وارونگی وقتی فرا می رسد که  $T_1 = 5T_c$  باشد، که  $T_1$  دمای وارونگی است.

$$T < T_1 \Rightarrow \mu_j > 0$$

$$T > T_1 \Rightarrow \mu_j < 0$$

$$T = T_1 \Rightarrow \mu_j = 0$$

شکل (۵ - ۳) منحنی وارونگی را نشان می دهد. در روی منحنی  $\mu_j = 0$  و در ناحیه داخلی منحنی مقدار آن مثبت و در بیرون از منحنی مقدار  $\mu_j$  منفی است.



شکل (۵ - ۳): منحنی وارونگی

نکته: دمای وارونگی را می توان برای معادلات حالت مختلف محاسبه کرد:

$$T_1 = 2T_B = \frac{2a}{bR} = \frac{27}{4} T_C$$

برای معادله حالت واندروالس:

$$T_1 = \left( \frac{5a}{2bR} \right)^{\frac{2}{3}} = \left( \frac{5}{2} \right)^{\frac{2}{3}} T_B = 5.3 T_C$$

برای معادله حالت ردلیش کوانگ:

برای گازهای آرمانی  $\mu_z = 0$  است ولی در گازهای حقیقی با کاهش فشار الزاماً به صفر میل نمی‌کند. یک معیار دیگر شبیه به  $\mu_z$  برای انبساط هم آنتروپی ارایه می‌شود که با  $\mu_s$  نشان می‌دهیم:

$$\mu_s = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_s \quad (5-28)$$

می‌توان اثبات کرد که:

$$\mu_s - \mu_z = \frac{V}{C_p} \quad (5-29)$$

مثال ۲: هوای اتمسفری که گاز کامل فرض می‌شود در دمای  $25^\circ\text{C}$  و فشار 100 KPa وارد کمپرسوری شده و به‌طور آدیباتیک به فشار 300 KPa می‌رسد. اگر راندمان آیزنتروپیک کمپرسور ( $\eta_s$ ) 75% باشد، دمای هوای خروجی از کمپرسور برابر است با:

$$C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

146 °C (۴)

135 °C (۳)

171 °C (۲)

445 °C (۱)

حل: برای تراکم آدیباتیک بازگشت‌پذیر می‌توان نوشت:

$$\left( \frac{T_{2s}}{T_1} \right) = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1-0.287} = 1.4$$

$$\left( \frac{T_{2s}}{298.15} \right) = \left( \frac{300}{100} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow T_2 = 408\text{K}$$

$$\eta = \frac{W_s}{W_a} = \frac{\Delta H_s}{\Delta H_a} = \frac{(T_{2s} - T_1)}{(T_{2a} - T_1)} = \frac{408 - 298.15}{T_{2a} - 298.15} \rightarrow T_{2a} = 444.6 \text{ K} = 171.46^\circ\text{C}$$

گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

مثال ۳: یک پمپ مقداری آب خالص در دمای  $25^\circ\text{C}$  را به طور آدیباتیک از فشار 100 KPa به 500 KPa می‌رساند. اگر راندمان

پمپ 70% و توان مصرفی پمپ 0.8 KW باشد، دبی جرمی آب خالص برحسب  $\frac{\text{kg}}{\text{hr}}$  برابر است با:

5040 (۴)

10285 (۳)

7200 (۲)

1.4 (۱)

حل:

$$W_{(\text{isentropic})} = -\dot{m} \int_{P_1}^{P_2} V dP = -\dot{m} V (P_2 - P_1), \quad V = 0.001 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$W_{(\text{isentropic})} = -0.001 \dot{m} (400) = -0.4 \dot{m} \text{ KW}$$

$$\eta = \frac{W_{(\text{isentropic})}}{W_a} \Rightarrow 0.7 = \frac{0.4 \dot{m}}{0.7} \rightarrow \dot{m} = 1.4 \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 5040 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

مثال ۴ : در انبساط ژول - تامسون یک گاز حقیقی در فشارهای متوسط از میان یک شیر عایق شده است. کدامیک از موارد زیر

$$\left( \mu_i = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \right)$$

صحیح هستند؟

(۲) دمای گاز تغییر نمی‌کند.

(۱) دمای گاز غالباً افزایش می‌یابد.

(۴) دمای گاز ابتدا کم و سپس در مقدار اولیه ثابت می‌ماند.

(۳) دمای گاز غالباً کم می‌شود.

حل: چون برای اغلب گازهای حقیقی در  $T$  و  $P$  متوسط  $\mu_j > 0$  است پس دمای گاز غالباً کاهش می‌یابد و گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مثال ۵: گازی از معادله  $P(v-b) = RT$  پیروی می‌کند. ضریب ژول - تامسون برای این گاز برابر است با:

$$\frac{b}{RC_p} \quad (۴)$$

$$\frac{-b}{C_p} \quad (۳)$$

$$\frac{-R}{C_p} \quad (۲)$$

$$\frac{b}{C_p} \quad (۱)$$

حل: از معادله (۲۶ - ۵) می‌توان نوشت:

$$\mu_j = -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = \frac{-1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{R}{P} \right) \right] = \frac{-1}{C_p} \left[ b + \frac{RT}{P} - \frac{RT}{P} \right] = \frac{-b}{C_p}$$

گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پنجم»

- ۱ - مقدار کار مصرف شده توسط یک کمپرسور برگشت‌ناپذیر برای تراکم یک گاز ایده‌آل،  
 (۱) در شرایط آدیاباتیکی بیشتر است.  
 (۲) در شرایط ایزوترم بیشتر است.  
 (۳) در هر دو مورد فوق، یکسان است.  
 (۴) بستگی به نوع گاز دارد.
- ۲ - یک پمپ، آب را از فشار 100 kPa و دمای 20°C به فشار 800 kPa می‌رساند. تحول آدیاباتیکی و ریورسیبل است. توان مصرفی پمپ 4KW می‌باشد، شدت جریان آب چند کیلوگرم بر ثانیه است؟  
 (۱) 0.85 (۲) 13.4 (۳) 5.7 (۴) 29.2
- ۳ - در نظر است که فشار آب را از 100 کیلوپاسکال تا ده برابر افزایش دهند. پمپ مورد استفاده دارای توان 1.8 کیلووات است. با این پمپ چند لیتر آب در دقیقه را می‌توان تحت فشار قرار داد. فرایند آدیاباتیکی و برگشت‌پذیر فرض می‌شود. جرم مخصوص آب مایع را 1 گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر بگیرید.  
 (۱) 420 لیتر در دقیقه (۲) 220 لیتر در دقیقه (۳) 320 لیتر در دقیقه (۴) 120 لیتر در دقیقه
- ۴ - مقدار  $1 \frac{\text{lit}}{\text{sec}}$  آب در دمای 25°C و فشار 0.1 kPa را توسط یک پمپ به صورت آدیاباتیکی متراکم کرده و به فشار 1 MPa می‌رسانند. اگر راندمان ایزنتروپیک پمپ 90% باشد، توان تقریبی پمپ بر حسب KW عبارت است از:  
 (۱) 1 (۲) 10 (۳) 18 (۴) هیچ کدام
- ۵ - ضریب ژول - تامسون (Joule - Thomson) در مورد یک گاز کامل:  
 (۱) صفر است.  
 (۲) بستگی به دما و فشار گاز کامل دارد.  
 (۳) بی‌نهایت است.  
 (۴) برابر واحد است.
- ۶ - فشار یک گاز ایده‌آل هنگام عبور از یک شیر عایق‌بندی شده به طور ناگهانی به نصف مقدار اولیه‌اش کاهش می‌یابد:  
 (۱) دمای گاز کاهش می‌یابد.  
 (۲) دمای گاز افزایش می‌یابد.  
 (۳) دمای گاز تغییر نمی‌کند.  
 (۴) با استفاده از این اطلاعات نمی‌توان پاسخ داد.
- ۷ - هوای اتمسفری که گاز کامل فرض می‌شود، در دمای 20°C و فشار 100 kPa وارد کمپرسوری شده و به طور آدیاباتیکی به فشار 500 KPa می‌رسد. اگر راندمان کمپرسور  $(\eta_s) 70\%$  باشد دمای خروجی از کمپرسور عبارت است از:  
 (C<sub>p هوا</sub> = 1 kJ / kg.K)  
 (۱) 265°C (۲) 420°C (۳) 187°C (۴) هیچ کدام
- ۸ - مقدار 2 kg / s آب خالص در دمای 25°C را به طور آدیاباتیکی توسط یک پمپ از فشار 100 kPa به 600 kPa می‌رسانند. اگر راندمان پمپ 80% باشد، توان مصرفی پمپ:  
 (۱) 1.25 KW (۲) 2.5 KW (۳) 0.7 KW (۴) هیچ کدام از مقادیر فوق

۹- برای یک افزایش معین در فشار گاز به کدام یک از دلایل زیر، کمپرسور را چند مرحله‌ای می‌سازند؟

- (۱) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت آدیاباتیک، افزایش راندمان، افزایش حجم سیلندر و کاهش قیمت دستگاه
- (۲) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت ایزوترم، افزایش راندمان، کاهش حجم سیلندر و کاهش قیمت دستگاه
- (۳) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت ایزوترم، کاهش راندمان، کاهش حجم سیلندر و افزایش قیمت دستگاه
- (۴) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت آدیاباتیک، کاهش راندمان، افزایش حجم سیلندر و افزایش قیمت دستگاه

۱۰- یک فرایند پلی‌تروپیک ( $PV^n = \text{const.}$ ) برگشت پذیر را که به صورت جریانی پایا (steady state) انجام می‌شود، در نظر

بگیرید. با فرض آن که تغییرات انرژی جنبشی و پتانسیل ناچیز باشد، کار تبادل شده در طی این فرایند برابر است با:

$$W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n} \quad (۲) \qquad W = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{n-1} \quad (۱)$$

$$W = \frac{n}{n-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (۴) \qquad W = \frac{-n}{n-1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \quad (۳)$$

۱۱- در یک فرایند اختناق (ژول - تامسون) کدام یک از گزینه‌های زیر برای یک گاز حقیقی صحیح می‌باشد؟

- (۱) ثابت H =      (۲) ثابت P =      (۳) ثابت T =      (۴) ثابت S =

۱۲- راندمان آدیاباتیک - برگشت پذیر (Isentropic) یک پمپ آب که  $1 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$  آب را از فشار 100 KPa به 2 MPa می‌رساند، %

80 است. تقریباً توان پمپ چیست؟

- (۱) 20 KW      (۲) 40 KW      (۳) 10 KW      (۴) 60 KW

۱۳- در یک کمپرسور که به صورت آدیاباتیک (بی‌درو) و برگشت‌ناپذیر عمل می‌کند، دمای گاز خروجی، چه ارتباطی با دمای خروجی گاز از کمپرسور دیگری دارد که به صورت آدیاباتیک و برگشت پذیر کار می‌کند. (دما و فشار گاز ورودی و نیز فشار خروجی گاز در هر دو دستگاه یکسان است).

(۱) با هم برابرند.

(۲) دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت‌ناپذیر، کوچک‌تر از دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت پذیر است.

(۳) بستگی به نوع کمپرسور دارد.

(۴) دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت‌ناپذیر، بزرگ‌تر از دمای گاز خروجی از کمپرسور برگشت پذیر است.

۱۴- هوا در دمای 1000K وارد یک توربین گازی فرضی می‌شود و تا فشار 100KPa و دمای 600K منبسط می‌شود. بازده توربین

50% است. اگر  $C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$  ،  $K = 1.5 = \frac{C_p}{C_v}$  در نظر گرفته شود، فشار جریان ورودی به توربین بر حسب KPa چقدر

است؟ (مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

- (۱) 12500      (۲) 2000      (۳) 7500      (۴) 7800

## «پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل پنجم»

۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$W = -\int_{P_1}^{P_2} v dP = +v(P_1 - P_2) \Rightarrow W = \frac{P_1 - P_2}{\rho}$$

$$W = \frac{100 - 800}{1000} = -0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$\dot{W} = \dot{m} W \rightarrow 4 = 0.7 \dot{m} \rightarrow \dot{m} = 5.71 \frac{\text{kg}}{\text{sec}}$$

۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$W = -\int v dP \rightarrow W = -v \Delta P$$

$$1800 = v \times 9 \times 100 \times 1000 \rightarrow v = 2 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{sec}} = 2 \frac{\text{lit}}{\text{sec}} = 120 \frac{\text{lit}}{\text{min}}$$

۴ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$W_s = -\int_{P_2}^{P_1} v dP \rightarrow W_s = -v(P_2 - P_1) = -0.001(100 - 10)$$

$$W_s = -0.9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \rightarrow \dot{W}_s = \dot{m} W \rightarrow \dot{W}_s = -0.9 \text{KW}$$

$$\eta = \frac{W_s}{W_a} \rightarrow W_a = -\frac{0.9}{0.9} \rightarrow W_a = 1 \text{KW}$$

۵ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد. برای یک گاز ایده‌آل در تحول اختناق آنتالپی ثابت مانده و در نتیجه دما نیز ثابت خواهد ماند.

۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد. کار تراکم آدیاباتیک ریورسیبل برای یک کمپرسور برابر است با:

$$W_s = -\Delta H_s = -C_p(T_{2s} - T_1)$$

از طرف دیگر:

$$\eta = \frac{W_s}{W_a} = \frac{T_{2s} - T_1}{T_{2a} - T_1}$$

$$\frac{T_{2s}}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma=1.4 \rightarrow T_{2s} = 464.3^\circ \text{K}$$

$$0.7 = \frac{464.3 - 293.15}{T_{2a} - 293.15} \rightarrow T_{2a} = 537.65^\circ \text{K} = 264.5^\circ \text{C}$$

۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$W_s = -\int_{P_1}^{P_2} v dP = -v(P_2 - P_1) = -0.001(600 - 100) = -0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$



$$\dot{W} = \dot{m} W_s \rightarrow \dot{W} = 2(-0.5) = -1 \text{ KW}$$

$$\eta = 0.8 = \frac{W_s}{W_a} \rightarrow 0.8 = \frac{-1}{W_a} \rightarrow W_a = -1.25 \text{ KW}$$

۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$W = -\int_i^e V dP, \quad PV^n = k$$

$$W = -k \int_i^e \frac{1}{P^n} dP = \frac{-n}{n-1} (P_e V_e - P_i V_i)$$

$$W = \frac{-n}{n-1} (P_e V_e - P_i V_i) = \frac{-nR}{n-1} (T_e - T_i)$$

۱۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$W_s = -\int V dP = -1 \times (2 \times 1000 - 100) = -1900 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

$$W_s = \frac{-1900}{60} = -31.67 \text{ KW}, \quad \eta = \frac{W_s}{W_a} \rightarrow W_a = 39.58 \text{ KW}$$

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\eta = \frac{W_s}{W_a}, \quad W_s = -\Delta H = -C_p (T_{2s} - T_1)$$

$$\eta = \frac{T_{2s} - T_1}{T_2 - T_1} \xrightarrow{\eta < 1} T_{2s} < T_2$$

۱۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\eta_T = \frac{T_i - T_{e,a}}{T_i - T_{e,s}}$$

$$0.5 = \frac{1000 - 600}{1000 - T_{e,s}} \rightarrow T_{e,s} = 200 \text{ K}$$

$$\frac{T_{e,s}}{T_i} = \left( \frac{P_e}{P_i} \right)^{\frac{k-1}{k}} \rightarrow \frac{200}{1000} = \left( \frac{100}{P_i} \right)^{1.5}$$

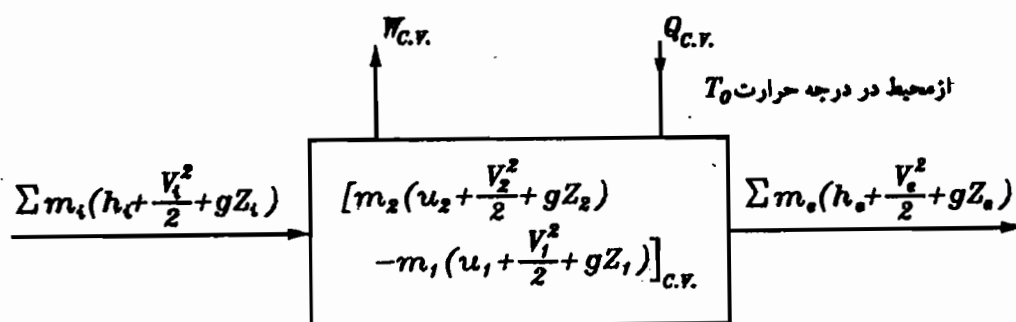
$$P_i = 12500 \text{ KPa}$$

## فصل ششم

### بازگشت‌ناپذیری و قابلیت کاردهی

#### کار برگشت پذیر

برای ارایه مفاهیم کار بازگشت‌پذیر و کار بازگشت‌ناپذیر بهتر است شکل (۶-۱) را در نظر بگیریم. این شکل نشان دهنده یک حجم کنترل است که فرایند حالت یکنواخت - جریان یکنواخت را طی می‌کند. همانند هر فرایند حقیقی، بازگشت‌ناپذیری‌هایی وجود دارد. کار عبور کرده از حجم کنترل در طی فرآیند  $W_{c.v}$  و انتقال حرارت از آن  $Q_{c.v}$  می‌باشد. تمامی انتقال حرارت با محیط، در درجه حرارت  $T_0$  صورت می‌گیرد.

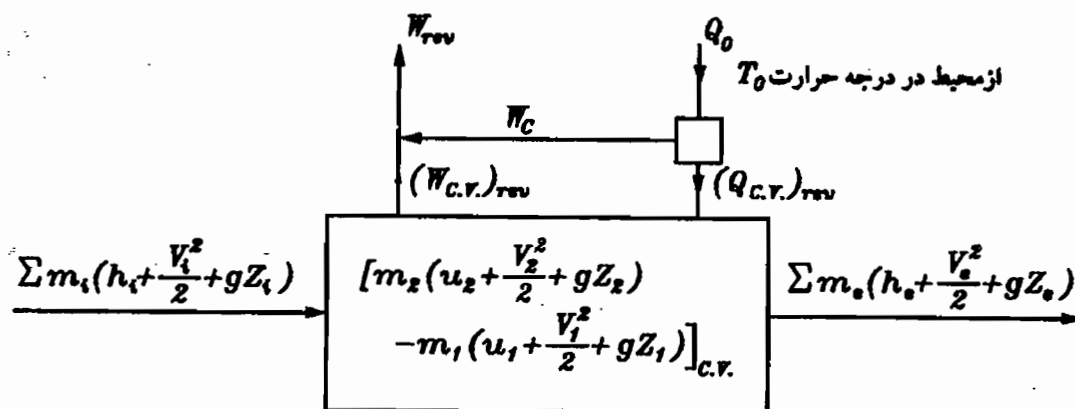


شکل (۶-۱): فرایند حالت یکنواخت - جریان یکنواخت

حال به شکل (۶-۲) می‌پردازیم که نمایان‌گر حجم کنترل مشابه فرایند حقیقی شکل (۶-۱) می‌باشد. همه مقادیر و حالت ورود و خروج از حجم کنترل، مشابه با مقادیر نشان داده شده در شکل (۶-۱) می‌باشند با این تفاوت که تمام فرایندها در این حالت بر خلاف شکل (۶-۱) کاملاً بازگشت‌پذیر هستند. کار و حرارت عبور کرده از سطح کنترل در این فرآیند ایده‌آل با مقادیر مربوط به فرایند شکل (۶-۱) متفاوت است و این مقادیر با  $(W_{c.v.})_{rev}$  و  $(Q_{c.v.})_{rev}$  نمایش داده شده است. برای این که انتقال حرارت بین حجم کنترل و محیط بتواند به صورت بازگشت‌پذیر رخ دهد، لازم است انتقال حرارت در یک موتور حرارتی بازگشت‌پذیر به وقوع بپیوندد.

کار خروجی از این موتور حرارتی بازگشت پذیر با  $W_C$  نشان داده شده است. مجموع کار عبور کرده از حجم کنترل در حالت بازگشت پذیر و کار خروجی از موتور حرارتی بازگشت پذیر را کار بازگشت پذیر می نامند و با  $W_{rev}$  نمایش می دهند، که عبارت است از:

$$W_{rev} = (W_{C.v.})_{rev} + W_C \quad (6-1)$$



شکل (۶-۲): فرآیند بازگشت پذیر برای تغییر حالت های همسان با شکل (۶-۱)

اختلاف بین کار بازگشت پذیر  $(W_{rev})$  و کار انجام شده در حالت اول  $(W_{C.v.})$  را وقتی فرایند به صورت بازگشتناپذیر روی داده باشد، بازگشتناپذیری می نامند و با  $I$  نشان می دهند:

$$I = W_{rev} - W_{C.v.} \quad (6-2)$$

برای محاسبه  $I$  باید  $W_{rev}$  و  $W_{C.v.}$  را به دست آوریم. با به کار بردن قانون اول در مورد حجم کنترلی که فرایند بازگشت پذیر شکل (۶-۲) را طی کرده می توان عبارتی برای  $W_{C.v.}$  به دست آورد:

$$W_{C.v.} = \sum m_i \left( h_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) - \sum m_e \left( h_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right) - \left[ m_2 \left( u_2 + \frac{V_2^2}{2} + gZ_2 \right) - m_1 \left( u_1 + \frac{V_1^2}{2} + gZ_1 \right) \right] + Q_{C.v.} \quad (6-3)$$

برای  $W_{rev}$  نیز می توان به طور مشابه عبارتی به دست آورد:

$$W_{rev} = \sum m_i \left( h_i - T_0 s_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) - \sum m_e \left( h_e - T_0 s_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right) - \left[ m_2 \left( u_2 - T_0 s_2 + \frac{V_2^2}{2} + gZ_2 \right) - m_1 \left( u_1 - T_0 s_1 + \frac{V_1^2}{2} + gZ_1 \right) \right]_{C.V.} \quad (6-4)$$

همان طور که دیده می شود،  $W_{rev}$  تابعی از دمای محیط  $T_0$  می باشد.

با جاگذاری روابط (۶-۳) و (۶-۴) در رابطه (۶-۲) خواهیم داشت:

$$I = \sum m_e T_0 s_e - \sum m_i T_0 s_i + m_2 T_0 s_2 - m_1 T_0 s_1 + Q_{C.v.} \quad (6-5)$$

عبارت بالا را می توان به شکل زیر نوشت:

$$I = T_0 [\Delta S_{C.v.} + \Delta S_{surr}] = T_0 \Delta S_{tot} \quad (6-6)$$

مقدار عبارت داخل کروشه، نمایان‌گر تغییر خالص آنتروپی برای کل فرآیند است و این مقدار، همیشه بزرگ‌تر از صفر می‌باشد. لذا نتیجه می‌گیریم:

$$I \geq 0 \quad (6-7)$$

کاملاً مشهود است که برای فرآیند برگشت‌پذیر مقدار  $I$  صفر می‌باشد.

## قابلیت کاردهی و کارآیی قانون دوم

در قسمت قبلی  $W_{rev}$  را محاسبه کردیم. اما سؤال اساسی این است که چه حالت نهایی می‌تواند این مقدار کار بازگشت‌پذیر را حداکثر کند؟

پاسخ این است :

وقتی یک سیستم با محیط در حالت تعادل است و هیچ‌گونه تغییر حالت خود به خود روی ندهد و سیستم قادر به انجام هیچ‌گونه کاری نیز نباشد. بنابراین چنانچه یک سیستم در یک حالت معلوم، یک فرآیند کاملاً برگشت‌پذیر را تا رسیدن به حالت تعادل طی کند، حداکثر کار برگشت‌پذیر به وسیله سیستم انجام شده است.

اگر یک سیستم با محیط در حالت تعادل باشد، باید از نظر فشار و درجه حرارت نیز با محیط در حالت تعادل باشد. همچنین باید از نظر شیمیایی نیز با محیط در حالت تعادل باشد یعنی، هیچ‌گونه واکنش شیمیایی روی ندهد. تعادل با محیط، مستلزم این است که سیستم دارای سرعت صفر و حداقل انرژی پتانسیل باشد.

برای فرآیند در حالت پایدار - جریان پایدار از معادله (6-4) خواهیم داشت:

$$w_{rev} = \left( h_i - T_0 s_i + \frac{V_i^2}{2} + gZ_i \right) - \left( h_e - T_0 s_e + \frac{V_e^2}{2} + gZ_e \right) \quad (6-8)$$

کار برگشت‌پذیر زمانی حداکثر خواهد بود که  $V_e = 0, s_e = s_0, h_e = h_0$  و  $Z_e = 0$  باشد. مقدار کار بازگشت‌پذیر در واحد جرم جریان را به عنوان قابلیت کاردهی در واحد جرم جریان در نظر می‌گیریم و آن را با  $\psi$  نشان می‌دهیم در این صورت:

$$\psi = \left( h - T_0 s + \frac{V^2}{2} + gZ \right) - (h_0 - T_0 s_0 + gZ_0) \quad (6-9)$$

کار برگشت‌پذیر در واحد جرم جریان، بین هر دو حالت، برابر کاهش قابلیت کاردهی همان دو حالت خواهد بود:

$$w_{rev} = \psi_i - \psi_e \Rightarrow W_{rev} = \sum m_i \psi_i - \sum m_e \psi_e \quad (6-10)$$

برای یک سیستم بسته، قابلیت کاردهی به روشی مشابه به دست می‌آید. اگر از انرژی پتانسیل و جنبشی صرف‌نظر کنیم از رابطه (6-4) خواهیم داشت:

$$w_{rev} = (u_1 - T_0 s_1) - (u_2 - T_0 s_2) \quad (6-11)$$

اگر حالت نهایی در تعادل با محیط باشد، در این حالت مقدار کار بازگشت‌پذیر حداکثر مقدار است. این کار بازگشت‌پذیر را با  $(W_{rev})_{max}$  نشان می‌دهیم:

$$(w_{rev})_{max} = (u - T_0 s) - (u_0 - T_0 s_0) \quad (6-12)$$

از طرفی کار انجام شده بر محیط از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$W_{surr} = P_0 (V_0 - V) = -mP_0 (v - v_0)$$

قابلیت کاردهی در واحد جرم برای یک سیستم بسته با  $\phi$  نشان داده می‌شود:

$$\phi = (w_{rev})_{max} - w_{surr}$$

$$\phi = (u - u_0) + P_0(v - v_0) - T_0(s - s_0) \quad (6-13)$$

در نتیجه برای یک سیستم:

$$w_{rev} = \phi_1 - \phi_2 - P_0(v_1 - v_2) + \frac{V_1^2 - V_2^2}{2} + g(Z_1 - Z_2) \quad (6-14)$$

مثال ۱) یک کره آلومینیومی به قطر 10cm و دمای 300°C قرار دارد. این کره در محیط تا دمای 25°C خنک می‌شود.

$$\left( \rho = 2700 \text{ kg/m}^3, \quad C = 0.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}} \right) \text{ بازگشت‌ناپذیری این فرایند بر حسب kJ برابر است با:}$$

726.6 (۴)                      90.9 (۳)                      7.62 (۲)                      909 (۱)

حل:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 5.236 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$m = 2700 \times 5.236 \times 10^{-4} = 1.413 \text{ kg}$$

$$Q = mC\Delta T = 1.413 \times 0.8 \times (25 - 300) = -311.01 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{sys} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 1.413 \times 0.8 \ln \frac{298.15}{573.15} = -0.738 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta S_{surr} = \frac{Q}{T_0} = \frac{311.01}{298.15} = 1.043 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$I = T_0 (\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}) = 298.15 (1.043 - 0.738) = 90.97 \text{ kJ}$$

گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مثال ۲) یک موتور حرارتی گرما را از منبع با درجه حرارت 1200K با شدت 500kJ/s دریافت می‌کند و گرمای تلف شده را به منبعی با دمای 300K انتقال می‌دهد. توان خروجی موتور 180KW است. توان بازگشت‌پذیر و شدت برگشت‌ناپذیری این فرایند برابر است با:

195KW , 375KW (۲)                      125KW , 195KW (۱)  
195KW , 320KW (۴)                      125KW , 375KW (۳)

حل:

$$\eta = \frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{Q}_H} = \frac{T_H - T_L}{T_H} = \frac{1200 - 300}{1200} = 0.75$$

$$\dot{W}_{rev} = 0.75 \times 500 = 375 \text{ KW}$$

$$\dot{I} = \dot{W}_{rev} - \dot{W}_{cv} = 375 - 180 = 195 \text{ KW}$$

یعنی به خاطر بازگشت‌ناپذیری‌هایی که در داخل سیستم اتفاق می‌افتد، 195KW کار تلف شده است.

گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

مثال ۳) یک موتور حرارتی گرما را از یک منبع به دمای 1400K با شدت 660KW دریافت کرده و این حرارت را به محیطی به دمای 350K منتقل می‌کند، کار خروجی از این پمپ 300KW می‌باشد. نرخ بازگشت‌ناپذیری برای این فرایند برابر است با:

195KW (۴)                      225KW (۳)                      105KW (۲)                      495KW (۱)

حل:

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T_L}{T_H} = 1 - \frac{350}{1400} = 0.75$$

$$\eta_{rev} = \frac{W_{net}}{Q_H} \Rightarrow 0.75 = \frac{W_{net}}{660} \rightarrow W_{net} = 495 \text{KW}$$

$$I = 495 - 300 = 195 \text{KW}$$

گزینه ۴ صحیح می‌باشد

**نکته:** کارایی یک ماشین که در آن فرایند رخ می‌دهد، مقایسه‌ای است، بین عملکرد حقیقی یک ماشین تحت شرایط موردنظر و عملکردی که می‌توان در یک فرایند ایده‌آل به آن رسید. برای تجهیزاتی که کار مصرف می‌کنند کارایی را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$\eta = \frac{W_{rev}}{W_a} \quad (۶-۱۵)$$

$W_{rev}$ : کار مصرفی در یک فرآیند برگشت‌پذیر

$W_a$ : کار مصرفی واقعی

برای تجهیزاتی که کار تولید می‌کنند کارایی را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\eta = \frac{W_a}{W_{rev}} \quad (۶-۱۶)$$

$W_{rev}$ : کار تولیدی در یک فرایند برگشت‌پذیر

$W_a$ : کار تولیدی واقعی

**مثال ۴)** یک گاز ایده‌آل در فشار 200kPa و دمای 37°C وارد یک کمپرسور آدیاباتیکی شده و با فشار 400kPa از آن خارج می‌شود.

در صورتی که  $C_p = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$  و  $R = 0.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$  و راندمان ایزنتروپیک کمپرسور 70% باشد، درجه حرارت گاز خروجی از

کمپرسور چند درجه سلسیوس است؟

139 (۴)

121 (۳)

98 (۲)

108 (۱)

**حل:** حالت ایده‌آل برای کمپرسور آدیاباتیکی، وقتی است که برگشت‌پذیر باشد. لذا می‌توان نوشت:

$$\eta = \frac{W_{rev}}{W_a} = \frac{h_i - h_{es}}{h_i - h_{ea}} \quad (۶-۱۷)$$

$h_{ea}$ : آنتالپی گاز خروجی در حالت واقعی

$h_{es}$ : آنتالپی گاز خروجی در حالت ایزنتروپیک

برای گاز ایده‌آل رابطه (۶-۱۷) را می‌توان چنین نوشت:

$$\eta = \frac{T_i - T_{es}}{T_i - T_{ea}} \quad (۶-۱۸)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} \rightarrow \gamma = 1.428$$

$$\frac{T_{es}}{T_i} = \left( \frac{P_c}{P_i} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \rightarrow T_{es} = 381.84 \text{K}$$

حال با جایگذاری در رابطه (۶-۱۸) خواهیم داشت:

$$0.7 = \frac{310.15 - 381.84}{310.15 - T_{ea}} \rightarrow T_{ea} = 412.5^\circ\text{K} = 139.35^\circ\text{C}$$

گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

## فرایندهای شامل واکنش‌های شیمیایی

نخست برای جرم کنترلی، مفاهیم تعادل دمایی با محیط را ضمن واکنش شیمیایی در سیستم در نظر می‌گیریم. دمای سیستم را برابر دمای محیط  $T_0$  فرض می‌کنیم از معادله (۶-۴) خواهیم داشت:

$$W_{rev} = \left[ U_1 - T_1 S_1 + \frac{V_1^2}{2} + gZ_1 \right] - \left[ U_2 - T_2 S_2 + \frac{V_2^2}{2} + gZ_2 \right] \quad (۶-۱۹)$$

مقدار (U-TS) خاصیتی ترمودینامیکی از ماده است و تابع هلمولتز نامیده می‌شود و آن را با A نمایش می‌دهند:

$$A = U - TS$$

وقتی سیستمی تغییر حالت می‌دهد اما با محیط در تعادل دمایی است، کار برگشت‌پذیر با صرف‌نظر کردن از انرژی پتانسیل و جنبشی از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$(W_{rev})_{1-2} = A_1 - A_2 = m(a_1 - a_2) \quad (۶-۲۰)$$

اکنون سیستمی که یک واکنش شیمیایی را طی می‌کند و در عین حال با محیط اطراف از نظر فشار و درجه حرارت در حال تعادل است را در نظر می‌گیریم. تابع قابلیت کاردهی  $\phi$  برای یک سیستم به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi = (u + P_0 v - T_0 s) - (u_0 + P_0 v_0 - T_0 s_0) \quad (۶-۲۱)$$

اگر  $P = P_0$  و  $T = T_0$  باشد، آن‌گاه:

$$\phi = (u + P v - T s) - (u_0 + P_0 v_0 - T_0 s_0) = (h - T s) - (h_0 - T_0 s_0) \quad (۶-۲۱)$$

کمیت  $h - T s$  یک خاصیت ترمودینامیکی موسوم به تابع گیبس است. با این فرض کاردهی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\phi = g - g_0 \quad (۶-۲۲)$$

**مثال ۵)** یک قطعه مسی با جرم 4kg که دمای 330°C دارد به داخل یک مخزن آدیاباتیک که شامل 80kg آب در دمای 30°C است انداخته می‌شود، شرایط محیط 27°C و 100KPa است. قابلیت کاردهی سیستم مرکب در حالت ابتدایی و انتهایی بر حسب kJ

به ترتیب برابر است با:  $(C_{مس} = 0.4 \frac{kJ}{kg \cdot K})$

$$10.77, 93.53 \quad (۱)$$

$$10.82, 98.51 \quad (۲)$$

$$10.82, 146.32 \quad (۳)$$

$$10.82, 93.53 \quad (۴)$$

حل:

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k$$

$$(\Delta U)_{مس} + (\Delta U)_{آب} = 0 \rightarrow [mC(T_f - T_i)]_{مس} + [mC(T_f - T_i)]_{آب} = 0$$

$$4(0.4)(T_f - 330) + 80(4.18)(T_f - 30) = 0 \rightarrow T_f = 31.42^\circ C$$

$$\phi = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0)$$

$$= mC(T - T_0) - T_0 \left( mC \ln \frac{T}{T_0} \right) + 0 = mC \left( T - T_0 - T_0 \ln \frac{T}{T_0} \right)$$

بنابراین، برای سیستم (مس + آب) در حالت ابتدایی خواهیم داشت:

$$\phi_{1 \text{ مس}} = 4(0.4) \left[ (603.15 - 300.15) - 300.15 \ln \frac{603.15}{300.15} \right] = 93.53 \text{ kJ}$$

$$\phi_{1 \text{ آب}} = 80(4.18) \left[ (303.15 - 300.15) - 300.15 \ln \frac{303.15}{300.15} \right] = 4.98 \text{ kJ}$$

$$\phi_{1 \text{ کلی}} = \phi_{1 \text{ مس}} + \phi_{1 \text{ آب}} = 98.51 \text{ kJ}$$

$$\phi_{2 \text{ مس}} = 4(0.4) \left[ (304.57 - 300.15) - 300.15 \ln \frac{304.57}{300.15} \right] = 0.051 \text{ kJ}$$

$$\phi_{2 \text{ آب}} = 80(4.18) \left[ (304.57 - 300.15) - 300.15 \ln \frac{304.57}{300.15} \right] = 10.77 \text{ kJ}$$

$$\phi_{2 \text{ کلی}} = \phi_{2 \text{ مس}} + \phi_{2 \text{ آب}} = 10.821 \text{ kJ}$$

گزینه ۲ صحیح می باشد.



### «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل ششم»

۱ - یک قطعه فلز به جرم 10 کیلوگرم و با ظرفیت حرارتی  $0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  را از دمای  $1000^\circ\text{K}$  تا دمای محیط  $25^\circ\text{C}$  سرد می‌کنند.

مقدار کار تلف شده (Lost Work) در این تحول، عبارت است از:

- (۱) 576kj      (۲) 2632kj      (۳) 1365kj      (۴) هیچ کدام

۲ - یک مخزن خالی به حجم  $V$  را در نظر بگیرید. شیر بالای مخزن را باز کرده و به این ترتیب هوای اتمسفری وارد مخزن می‌شود. در صورتی که در انتهای تحول فشار و دمای هوای داخل مخزن با فشار و دمای محیط  $(T_0, P_0)$  یکی باشد، مقدار بازگشت‌ناپذیری (Irreversibility) در طی این فرایند چقدر است؟

- (۱)  $\frac{P_0 V}{2}$       (۲)  $\frac{P_0 V}{T_0}$       (۳)  $P_0 V$       (۴) هیچ کدام

۳ - یک کیلوگرم هوا در ظرفی به حجم  $V_1$  تحت فشار  $P_1$  و دمای محیط قرار دارد. اگر فشار و دمای محیط  $T_0$  و  $P_0$  باشند ماکزیم کار مفیدی که هوای منقبض می‌تواند انجام دهد، برابر است با:

- (۱)  $P_0 V_2 - P_1 V_1$       (۲)  $T_0 (S_2 - S_1)$   
(۳)  $T_0 (S_2 - S_1) - P_0 (V_2 - V_1)$       (۴)  $T_0 (S_2 - S_1) - (P_1 V_1 - P_0 V_2)$

۴ - دو گاز کامل را که هر دو در فشار 100KPa و دمای محیط  $20^\circ\text{C}$  قرار دارند با حجم‌های برابر با یکدیگر مخلوط می‌کنند. مقدار کار تلف شده و یا بازگشت‌پذیری در این تحول به ازای هر مول از مخلوط گاز عبارت است از:

- (۱)  $560 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$       (۲)  $1685 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$       (۳)  $2535 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$       (۴) صفر

۵ - حداقل کار مصرفی، برای سرد کردن یک کیلوگرم آب  $20^\circ\text{C}$  به آب  $4^\circ\text{C}$  در فشار 100KPa چیست؟

- (۱) +1.9kj      (۲) 19kj      (۳) -1.9kj      (۴) -3kj

## « پاسخ تست های طبقه بندی شده فصل ششم »

۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$I = T_o (\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}) \quad (1)$$

$$\Delta S_{sys} = mC \ln \frac{T_2}{T_1} = 10 \times 0.4 \ln \frac{298.15}{1000} = -4.84 \frac{kJ}{K}$$

$$Q = mC\Delta T = 10 \times 0.4 \times (1000 - 298.15) = 2807.4 kJ$$

$$\Delta S_{surr} = \frac{2807.4}{298.15} = 9.41 \frac{kJ}{K}$$

از رابطه (۱) خواهیم داشت:

$$I = 298.15(9.41 - 4.84) = 1364.35 kJ$$

۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$I = T_o (\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}) = T_o \left[ m_e s_e - m_1 s_1 + m_2 s_2 - m_1 s_1 - \frac{Q_{C.V.}}{T_o} \right]$$

مخزن در ابتدا خالی بوده است،  $m_1 = 0$  و چون از مخزن خروجی نداریم، لذا  $m_e = 0$  و از برقراری موازنه جرمی  $m_i = m_2$  خواهد بود پس:

$$I = T_o \left[ m_2 (s_2 - s_1) - \frac{Q_{C.V.}}{T_o} \right] = T_o \left[ m_2 \left( C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \right) - \frac{Q_{C.V.}}{T_o} \right]$$

از این که فرایند هم دما و هم فشار است خواهیم داشت:

$$I = -Q_{C.V.}$$

از قانون اول ترمودینامیک می توان نوشت:

$$Q_{C.V.} + m_1 h_1 = m_e h_e + W + m_2 u_2 - m_1 u_1 \rightarrow Q_{C.V.} = m_2 (u_2 - h_1)$$

$$Q_{C.V.} = m_2 (h_2 - P_2 v_2 - h_1) \xrightarrow{T=cte} Q_{C.V.} = -m_2 P_2 v_2 = -P_2 V_2$$

$$I = -Q_{C.V.} = P_2 V_2$$

لذا:

۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

از رابطه (۱۴-۶) و با صرف نظر از انرژی جنبشی و پتانسیل خواهیم داشت:

$$w_{rev} = \phi_1 - \phi_2 - P_o (v_1 - v_2)$$

$$w_{rev} = (u_1 - u_2) - T_o (s_1 - s_2) + P_o (v_1 - v_2) - P_o (v_1 - v_2)$$

$$w_{rev} = (u_1 - u_2) + T_o (s_2 - s_1) \quad (1)$$

هوا در ابتدا در دمای محیط است و دمای نهایی نیز برابر دمای محیط خواهد بود. پس  $\Delta U$  صفر بوده و رابطه (۱) به شکل زیر خلاصه می شود:

$$w_{rev} = T_o (s_2 - s_1)$$

۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

منظور طراح محترم، دو گاز کامل مختلف می باشد که در این صورت خواهیم داشت:

$$\Delta S_{\text{sys}} = -R \sum_{i=1}^2 y_i \ln y_i \rightarrow \Delta S_{\text{sys}} = R \ln 2$$

$$Q = 0 \rightarrow \Delta S_{\text{surr}} = \frac{\delta Q}{T} = 0$$

$$I = T_0 \Delta S_{\text{total}} = 293(8.314 \times \ln 2) = 1688.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$$

۵ - گزینه \* صحیح می باشد.

کار مصرفی، زمانی حداقل است که فرایند برگشت پذیر باشد. از رابطه (۴-۶) خواهیم داشت:

$$w_{\text{rev}} = (u_1 - u_2) - T_0 (s_1 - s_2)$$

$$w_{\text{rev}} = C(T_1 - T_2) - T_0 \left( C \ln \frac{T_1}{T_2} \right)$$

$$w_{\text{rev}} = 4.184(20 - 4) - 298 \left[ 4.184 \ln \frac{20 + 273}{4 + 273} \right] = 14.85 \text{ kJ/kg}$$

$$\xrightarrow{m=1\text{kg}} W_{\text{rev}} = 14.85 \text{ kJ}$$

هیچ کدام از گزینه ها صحیح نیست.

حرکت از نو	: 2T, 2S
حرکت از استارت	: 2P, 2S
حرکت از کرم بخار (سکین)	: 2P و 2S
حرکت از (سکین)	: 2P, 1H, 1S, 1A, 1E
اتو	: 2S, 2V
دبیل	: 1P, 1V, 2S
براستون	: 2P, 2S
استراند	: 2T, 2V
ارتیکسون	: 2T و 2P

## فصل هفتم

### سیکل های توان و تبرید

در بسیاری از سیکل ها نظیر آنچه که در نیروگاه های ساده بخار دیده می شود، سیال فعال یک رشته فرایندهای فیزیکی را می پیماید. به این سیکل ها سیکل های ترمودینامیکی می گویند. در سایر موارد از قبیل موتورهای احتراق داخلی و توربین گاز اگرچه، ممکن است موتور خود یک سیکل مکانیکی را طی کند، ولی سیال فعال یک سیکل ترمودینامیکی را نخواهد پیمود. در این حالت، سیال فعال در خاتمه ترکیبی متفاوت با لحظه شروع سیکل خواهد داشت. به چنین سیکل هایی، سیکل های مکانیکی می گویند (در این حالت استفاده از کلمه سیکل واقعاً بی مورد است)، در حالی که نیروگاه های بخار در یک سیکل بسته است. تفاوت بین سیکل های باز و بسته در رابطه با وسایل تبرید نیز وجود دارد. در عین حال، برای هر دو نوع تجهیزات سیکل های باز و بسته، مفید است که عملکرد یک سیکل فرضی بسته را که شبیه به سیکل حقیقی است، تحلیل و بررسی کنیم. چنین روشی به ویژه در تعیین آثار متغیرها بر عملکرد، بسیار مفید خواهد بود.

در این فصل به سیکل های فرضی برای تجهیزات قدرت و تجهیزات برودتی می پردازیم.

#### نیروگاه بخار

نیروگاه بخار، مثالی از یک ماشین گرمایی است که در آن بخار به عنوان سیال فعال، یک فرآیند سیکلی را طی می کند. بازدهی یک ماشین گرمایی عبارت است از:

$$\eta = \frac{W}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad (7-1)$$

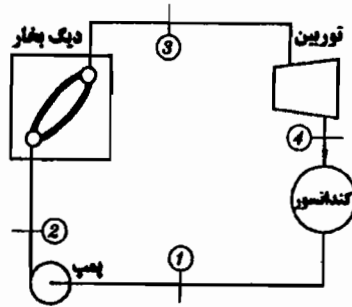
در حقیقت کل عملکرد یک نیروگاه بخار، در شکل (7-1) نشان داده شده است. با توجه به این شکل فرایندهای یک نیروگاه عبارتند از:

۱-۲: فرایند پمپ کردن سیال به دیگ بخار

۲-۳: فرآیند گرمادهی به سیال فعال

۳-۴: فرآیند ورود سیال به توربین و انجام کار

۴-۱: فرآیند چگالش سیال

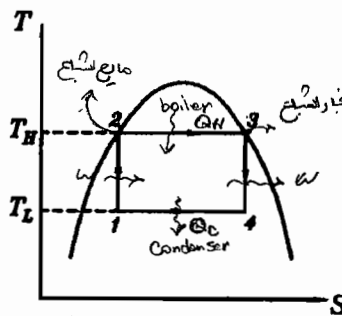


شکل (۷-۱): سیکل ساده یک نیروگاه

بسته به این که هر یک از فرآیندهای فوق تحت چه شرایطی انجام گیرند، سیکل‌های متفاوتی خواهیم داشت که چند نمونه از آن‌ها توضیح داده می‌شود:

### سیکل کارنو

اگر تمامی فرآیندهای مذکور به شیوه کاملاً برگشت پذیر باشند، یک سیکل کارنو خواهیم داشت که مشخصات و مراحل آن را در فصل ۴ دیدیم. تغییر خواص سیال فعال در یک نیروگاه با سیکل کارنو، روی نمودار  $T-S$  به خوبی نشان داده می‌شود. (شکل ۷-۲)



شکل (۷-۲): سیکل کارنو

با توجه به نمودار، سیکل کارنو شامل دو مرحله هم‌دما (جذب و دفع گرما) و دو مرحله انبساط و تراکم آیزونتروپیک (تولید و مصرف کار) است. چون در سیکل کارنو، توربین و پمپ با جریان‌های دو فازی (بخار و مایع) سروکار دارند، ساختن نیروگاهی که با این سیکل کار کند در عمل، مشکلات عمده‌ای خواهد داشت.

### سیکل رانکین

به منظور رفع مشکلات عملی سیکل کارنو، تغییراتی در آن ایجاد می‌کنند، به نحوی که ورودی توربین به صورت بخار فوق اشباع و ورودی پمپ مایع اشباع باشد. تا بدین ترتیب جریان‌های دو فازی در این دو وسیله نداشته باشیم. سیکل حاصل، یک سیکل رانکین نامیده می‌شود که در شکل (۷-۳) نشان داده شده است.

در این چرخه مراحل جذب و دفع گرما به صورت فشار ثابت انجام می‌گیرند (به جای دما ثابت در چرخه کارنو).

سه دلیل بخار فضا را ثابت: دلیل که مناسب با سیکل تبرید است که دمای درجه سلسیوس منتهی می شود که ساخت چنین دلیلی غیر ممکن است.

مراحل سیکل رانکین به شرح زیر است:

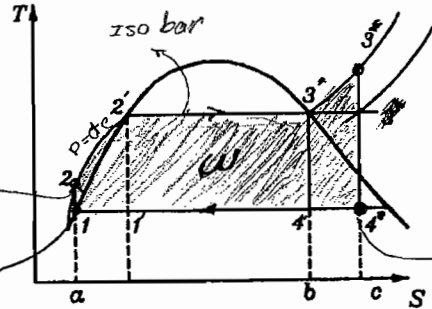
۱-۲: تراکم آیزنتروپیک مایع ورودی به پمپ، تا رسیدن به فشار کار دیگ بخار.

۲-۳: گرم کردن در فشار ثابت در دیگ بخار ( تولید بخار فوق اشباع )

۳-۴: انبساط آیزنتروپیک بخار در یک توربین تا فشار کندانسور

۴-۱: فرایند فشار ثابت و همدمای در یک کندانسور که با سرد کردن بخار، مایع اشباع تولید می کند.

جرم سه است که در حالت  $w > 0$



سه دمای فشار خروجی از توربین را به بهانه افزایش راندهای توان بهره‌مندان کاهش داد

تولید حاصل از آن کم مایع کم است.

حرکت ۱۰ مایع خروجی توربین Pitting

شکل (۳-۷): سیکل رانکین

از این سطح داخلی نمودار

**نکته ۱:** بازده گرمایی یک چرخه نیروگاه بخار، در صورت بالا بودن فشار و دما در دیگ بخار افزایش می یابد، زیرا جذب گرما در دمای بالاتری صورت می گیرد و هم چنین موجب بالا رفتن فوق اشباعی در دیگ بخار می شود. از طرف دیگر کاهش فشار و در نتیجه

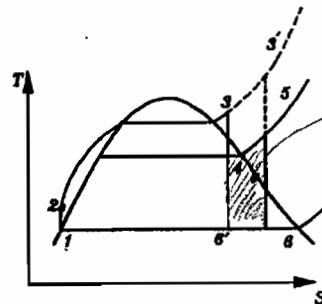
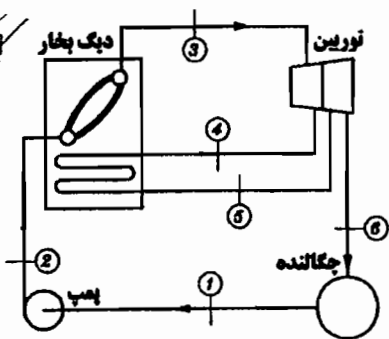
دما در کندانسور باعث افزایش بازده می شود. اما اهمیت این مرحله کمتر از مرحله گرمایش در دیگ بخار است.

**نکته ۲:** بیشترین اثر برگشتناپذیری در یک چرخه رانکین در مرحله گرم کردن آب مایع قبل از تبخیر در دیگ بخار (۲-۳) می باشد.

برای رفع این مشکل، از چرخه رانکین اصلاح شده استفاده می کنند. در این حالت، قسمتی از بخار آب در مراحل مختلفی از توربین استخراج شده و برای گرم کردن آب خروجی از پمپ قبل از دیگ بخار استفاده می شود. این عمل موجب افزایش دمای آب ورودی به دیگ می شود و در نتیجه، دمای متوسطی که در آن گرما در دیگ بخار جذب می یابد و بازده بالا می رود. این چرخه یا **Regenerative** نیز می نامند.

**نکته ۳:** در یک چرخه **Regenerative** شدت تولید بخار، همواره بیش تر از چرخه معمولی است. اما شدت انتقال گرما در دیگ بخار و میرد می تواند کمتر باشد. زیرا عمل آن ها توسط گرمکن های آب خوراکی جایگزین می گردد.

۱- خروجی از دیگ بخار به پمپ می رسد و مستقیماً به دیگ آب سرد می رود تا با استخراج شده از توربین کم می شود.



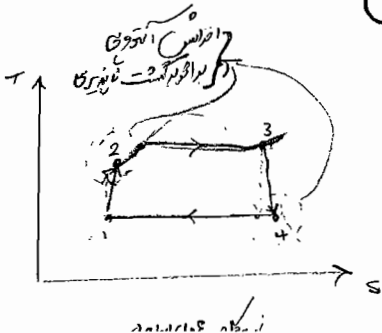
بر مبنای همدمای خورده کار را در این لغز آیسین به کرده.

شکل (۴-۷): سیکل ایده آل گرمایش مجدد.

Regenerative Feed water heater

علاوه بر این همدمای کردن و این ۵۰٪ و نیز تبخیر شدن در پشت توربین کم کردن  $w$  توربین با نسبت تراکم کم

هدف اصلی در **Regenerative** این است که در خروجی توربین است، هر چه به طور ناخواسته بازده هم



## سیکل‌های تبرید بخار

در یک سیکل تبرید، با صرف مقداری کار، گرما از یک دمای پایین جذب و در یک دمای بالا دفع می‌گردد. نمونه‌ای از این سیکل‌ها، که در یخچال خانگی نیز به کار می‌رود، سیکل تراکم بخار است. در این بخش فرایندهای مختلف سردسازی را بررسی خواهیم کرد.

## سردساز کارنو

یک سیکل تبرید، معکوس سیکل ماشین گرمایی است. سردساز کارنو نیز روی یک سیکل کارنو عمل می‌کند که شامل دو مرحله هم‌دمای و دو مرحله آدیاباتیک است. گرمای  $|Q_L|$  در دمای پایین  $T_L$  جذب و گرمای  $|Q_H|$  در یک دمای بالای  $T_H$  دفع می‌گردد. ضریب عملکرد یک سیکل تبرید چنین تعریف می‌شود: (ضریب عملکرد را با COP نیز نشان می‌دهند)

(۷-۲)

$$\beta = \frac{|Q_L|}{W} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$$

در یک سیکل تبرید کارنو ضریب عملکرد از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\beta = \frac{T_L}{T_H - T_L} \quad \text{این دماها، دماهای سیکل کامل است.} \quad (۷-۳)$$

این رابطه، نشان می‌دهد که ضریب عملکرد یک سیکل تبریدی با افزایش دمای منبع گرم و کاهش دمای منبع سرد، کاهش می‌یابد.

**نکته:** ضریب عملکرد یک سیکل تبریدی کارنو مستقل از ماده سردکننده است و برای دو منبع گرم و سرد معین حداکثر ضریب عملکرد توسط سیکل کارنو حاصل می‌شود.

**نکته:** هر گاه در یک سیکل سردسازی هدف انتقال گرمای  $|Q_H|$  باشد، این سیستم را یک پمپ گرمایی می‌گویند. یک پمپ گرمایی برای گرم کردن ساختمانها در زمستان و سردکردن آنها در تابستان به کار می‌رود. برای یک پمپ گرمایی ضریب عملکرد  $(\beta')$  چنین تعریف می‌شود:

$$\beta' = \frac{|Q_H|}{W} = \frac{|Q_H|}{|Q_H| - |Q_L|} \quad (۷-۴)$$

برای یک سیکل خاص خواهیم داشت:

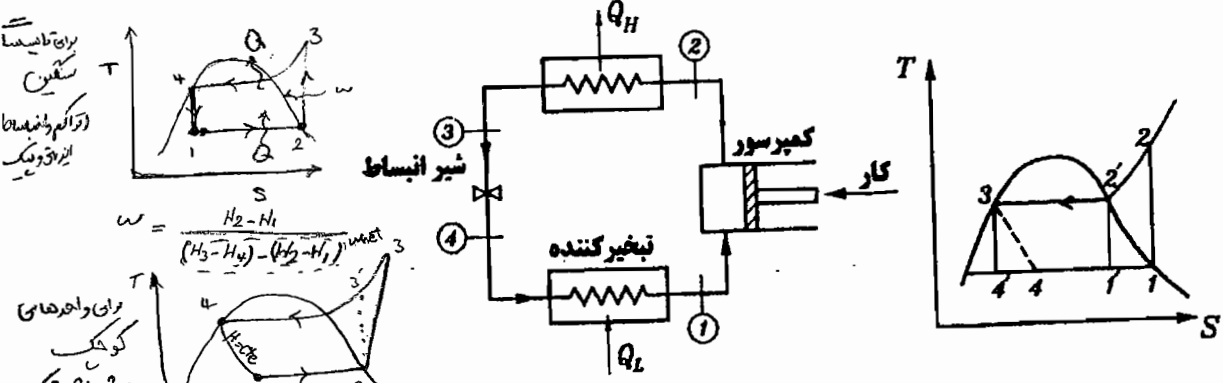
$$\beta' - \beta = 1 \quad (۷-۵)$$

کدام با افزایش فشار، دمای تبخیر را بالا می برد؟  
 کدام تبخیر و کندانس در فشار ثابت است؟

کدام سیکل برای تبرید در دمای پایین تر از ۰ درجه سانتیگراد مناسب است؟  
 حجم در چه حالت است؟  
 نسبت اصلی سرماساز تراکم بخار چیست؟

**سیکل تراکم بخار**

از آن جایی که تبخیر یک مایع، عملی گرماگیر و میعان بخار، فرآیندی گرماده است از این رو دو فرآیند برای جذب و دفع گرما در سیکل های تبرید موسوم به چرخه های تراکم بخار استفاده می شود. ( شکل ۷-۵ ) فرآیندهای مختلف این سیکل را نمایش می دهد.



شکل ( ۷-۵ ) سیکل ایده آل تبرید تراکم بخار

$$H_1 = H_4 \quad , \quad \omega = \frac{H_2 - H_1}{H_3 - H_2}$$

گرمای  $|Q_L|$  در تبخیرکننده جذب می شود تا مایع به بخار تبدیل شود، بخار اشباع خروجی در یک کمپرسور فشرده شده و بخار فوق اشباع حاصل می گردد که سپس در یک کندانسور گرمای  $|Q_H|$  دفع و مایع اشباع خروجی وارد یک وسیله انبساط می شود تا فشار آن کاهش یافته و اندکی تبخیر گردد، تا آماده ورود به تبخیرکننده شود. وسیله انبساط می تواند یک توربین یا یک شیر فشارشکن باشد. استفاده از شیر فشارشکن ساده تر است و مخصوصاً برای واحدهای کوچک مناسب تر می باشد. تفاوت این دو فرآیند انبساط در این است که از توربین می توان کار به دست آورد و انبساط را برگشت پذیر انجام داد، در حالی که فرآیند فشارشکن ذاتاً برگشت ناپذیر است. استفاده از شیر فشارشکن ساده تر است و به دلیل قیمت پایین آن، برای واحدهای کوچک تر ( مثل یخچال های خانگی )، مناسب تر از توربین می باشد. فرآیند فشارشکن در انتالپی ثابت انجام می گیرد. در شکل ( ۷-۵ ) سیکل ۱-۲-۳-۴-۱، یک سیکل تراکم بخار با وجود شیر فشارشکن و سیکل ۱-۲-۳-۴-۱، سردساز از توربین را نشان می دهد.

سیکل تراکم بخاری که از توربین ایزنتروپیک برای انبساط استفاده می کند. ضریب عملکرد بیش تری از نوع مشابه با شیر فشارشکن خواهد داشت. ظرفیت یک دستگاه سردساز معمولاً به صورت تن سرماسازی بیان می شود. یک تن سردسازی به صورت جذب گرمایی به میزان  $12000 \frac{Btu}{hr}$  یا  $12660 \frac{kJ}{hr}$  تعریف می شود که معادل با گرمای رها شده برای انجماد یک تن آب در روز می باشد که ابتدا در  $32^\circ F$  قرار داشت.

**سیال فعال در سیستم های تبرید تراکم بخار**

در سیستم های تبرید تراکم بخار، نسبت به سیکل های توانی بخار از سیال های فعال متنوع تری استفاده می شود. در سیستم های اولیه تبرید تراکم بخار، آمونیاک و دی اکسید گوگرد از اهمیت فراوانی برخوردار بودند. امروزه مبردهای اصلی، هیدروکربن های هالوژنه هستند که با نام های تجاری فویون و ژناترون شناخته می شوند. دو نکته مهم در انتخاب مبرد عبارتند از: درجه حرارت تبرید مورد نظر و نوع تجهیزاتی که به کار می روند.

چون در طی فرایند انتقال حرارت، مبرد تغییر فاز می یابد، فشار مبرد در حین فرایندهای تغذیه حرارت و دفع حرارت، فشار اشباع خواهد بود. کم بودن فشار اشباع مترادف با بزرگ بودن حجم مخصوص است و این بدان معنی است که تجهیزات مربوطه باید بزرگ تر



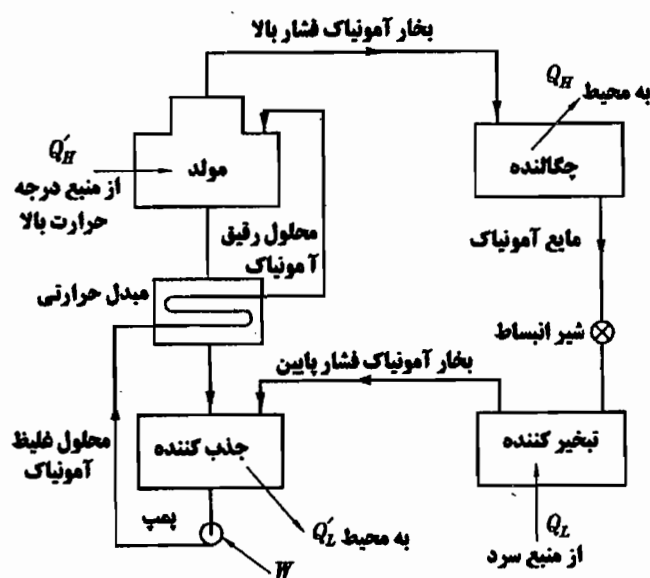
باشند. فشارهای زیاد به معنای تجهیزات کوچکتر است ولی باید این تجهیزات به نحوی طراحی شوند که در مقابل فشار زیاد، مقاومت داشته باشند. همچنین به منظور جلوگیری از نشت هوا به دستگاه، فشار بخار سیال فعال در دمای تبخیرکننده، باید بزرگتر از فشار اتمسفر باشد. علاوه بر اینها ویژگیهای دیگری، نظیر سمی بودن، اشتعال پذیری، قیمت و خوردندگی در انتخاب ماده سردساز مهم هستند.

برای یک سیستم دو سیکله با ضرایب عملکرد  $\beta_1, \beta_2, \beta'_1, \beta'_2$  خواهیم داشت:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{1}{\beta_2} + \frac{1}{\beta_1\beta_2} \rightarrow \beta = \frac{\beta_1\beta_2}{\beta_1 + \beta_2 + 1} \quad (\text{یخچال}) \\ \frac{1}{\beta'} = \frac{1}{\beta'_1} + \frac{1}{\beta'_2} - \frac{1}{\beta'_1\beta'_2} \rightarrow \beta' = \frac{\beta'_1\beta'_2}{\beta'_1 + \beta'_2 - 1} \quad (\text{پمپ حرارتی}) \end{array} \right. \quad (7-6)$$

### سردسازی جذبی

تفاوت سیکل سردسازی جذبی با سردساز تراکم بخار، در نحوه تراکم سیال است. در سیکل جذبی، به جای این که بخار مستقیماً فشرده شود، ابتدا در یک مایع جذب می شود، سپس، مایع مذکور با یک پمپ متراکم می گردد و بعد ماده سردساز در T و P بالا از حلال جاذب تبخیر می گردد. برای یک مایع به دلیل کوچک بودن حجم ویژه، مقدار کار تراکم بسیار کم خواهد بود.



شکل (۷-۶): سیکل تبرید جذبی آمونیاک

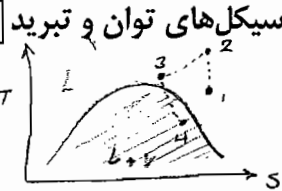
معمولترین، سردساز جذبی برای دمای پایین، با آمونیاک به عنوان ماده سردساز و آب به عنوان جاذب عمل می کند. برای دماهای بالاتر از نقطه انجماد آب، دستگاه با آب به عنوان سردکننده، و یک محلول برمیدلیتیم به عنوان جاذب به کار می رود. یخچال نفتی براساس جذب و دفع ماده سردساز ( آمونیاک ) در آب کار می کند.

**نکته ۱:** مهمترین ویژگی سرماساز جذبی، آن است که این سیستم، تنها به مقدار کمی کار ( برای پمپ کردن مایع ) نیازمند است.

**نکته ۲:** کاربرد سیستمهای سرماساز جذبی برای گرما در T و P پایین و دفع آن در T متوسط و P بالا می باشد.

**نکته ۳:** یک سردساز جذبی براساس استفاده مستقیم از گرما به عنوان منبع انرژی در سیکل سردسازی می باشد. این سیستم

موقعی مقرون به صرفه می شود که منبع حرارتی مناسب و ارزان برای تأمین گرمای لازم آن موجود باشد.



۱-۲ : تراکم  
 ۲-۳ : سرد کردن در فشار ثابت  
 ۳-۴ : فشار شکن

### مایع سازی

هنگامی که گازی به دمایی در ناحیه دوفازی سرد شود، نتیجه عمل، مایع سازی است. یک روش معمول، سرد کردن توسط مبدل گرمایی است که بدون تغییر، فشار گاز را با استفاده از منبع با دمای پایین سرد می کنند. برای سرد کردن گازهایی که به دماهای خیلی پایین نیاز داریم و دستیابی به منابع گرمایی با دمای پایین تر از روش انبساط استفاده می شود که می تواند توسط انبساط آزاد (فشار شکن) و یا انبساط در توربین انجام شود.

در مورد فرآیند فشار شکن باید به دو نکته توجه کرد:

جرم ثابت توربین  
 برقرار است

- ۱- دمای گاز باید طی فرآیند کاهش یابد، یعنی ضریب ژول تامسون یا  $\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H$  باید مثبت باشد. این شرط در مورد اکثر گازها در گستره وسیعی از دما و فشارهای عملکرد برقرار است. تنها استثنا، هیدروژن و هلیم هستند که برای آن ها باید دمای اولیه بسیار پایین باشد.
- ۲- فرآیند فشار شکن حتی با وجود کاهش دما، همواره به مایع سازی منجر نمی شود. بلکه باید قبل از این فرآیند، دما به اندازه کافی پایین و فشار به اندازه کافی بالا باشد تا مایع سازی انجام شود.

### سیکل های توانی استاندارد هوایی (توربین ها / درون سوخت) steady state سیستم

در بسیاری از وسایل تولید کار (موتورها) از سیال فعالی استفاده می شود که عموماً یک گاز است. موتور اشتعال جرقه ای یک مثال از این گروه است. این مسیله در مورد موتور دیزل نیز صادق است. در تمام این موتورها، ترکیب سیال فعال، تغییر خواهد کرد زیرا طی فرآیند احتراق، هوا و سوخت به محصولات احتراق تغییر شکل خواهند داد. به این دلیل این گونه موتورها را موتورهای احتراق داخلی می نامند (نیروگاه های بخار را موتورهای احتراق خارجی می نامند، زیرا حرارت از محصولات احتراق به سیال فعال انتقال می یابد).

از آن جا که در موتورها، سیال فعال یک سیکل ترمودینامیکی کامل را نمی پیماید، موتور احتراق داخلی در سیکلی موسوم به سیکل باز کار می کند. در عین حال، به منظور تحلیل موتورهای احتراق داخلی، مناسب است یک سیکل بسته که تقریباً نزدیک به سیکل های باز باشد در نظر گرفته شود. یکی از این تقریب ها، سیکل استاندارد هوایی است که بر فرضیات زیر متکی است:

۱- جرم ثابتی از هوا به عنوان سیال فعال در نظر گرفته می شود. بنابراین، فرآیند مکش یا تخلیه وجود نخواهد داشت (هوا گاز کامل فرض شود).

۲- یک فرآیند انتقال حرارت از منبع خارجی جایگزین فرآیند احتراق می شود.

۳- سیکل با انتقال حرارت به محیط تکمیل می شود.

۴- همه فرایندها ذاتاً برگشت پذیر هستند.

۵- حرارت مخصوص هوا ثابت فرض می شود.  $C_p = C_v$

ارزش اصلی سیکل استاندارد هوایی در این است که ما را قادر می سازد، تأثیر کیفی تعدادی از متغیرها را بر عملکرد سیکل بررسی کنیم. در زیر نمونه ای از سیکل های توانی استاندارد هوایی را بررسی خواهیم کرد.

### سیکل استاندارد هوایی اتو

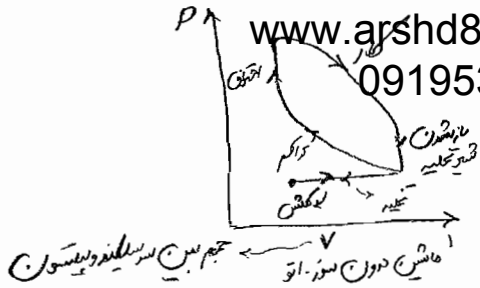
سیکل استاندارد هوایی اتو، سیکل ایده آلی است که موتور احتراق داخلی اشتعال جرقه ای را با آن تقریب می زنند. در شکل (۷-۷) این سیکل روی نمودارهای P-V و T-S نشان داده شده است. این فرآیند شامل ۴ مرحله است:

۱-۲ : تراکم آیزنتروپیک هوا

۲-۳ : انتقال حرارت در حجم ثابت

جرم موتورهای درون سوخت در انتقال حرارت معین نخواهد بود.

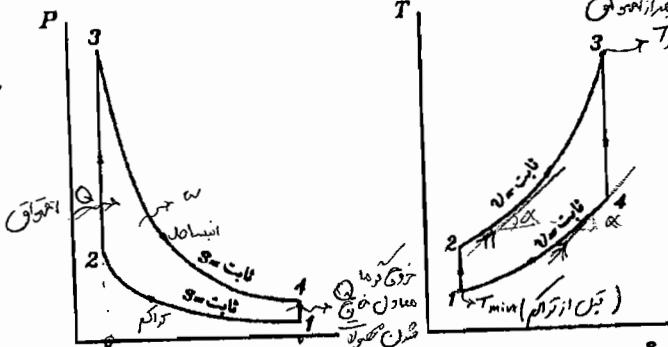
سه این فرضیات در صورت های دیزل، توربین گاز، و موتورهای احتراق داخلی (برای موتورهای اتو) سیکل ایزنتروپیک و سیکل ایزنتروپیک برقرار است.



۳-۴: انبساط ایزنتروپیک هوا

۴-۱: دفع حرارت از هوا در حجم ثابت

فرض بر آن است که احتراق  
تدریجاً شروع اتفاق می افتد که حجم  
تقریباً ثابت است. ما شاهد  
افزایش ناگهانی فشار هستیم.



مقدار ۵۸۵ نسبت تراکم  
برای نسبت انبساط است

سه شب خط موازی  
منحنی T-S در واقع حجم ثابت است که در  
در یک آسانبند نسبت دوگرم ثابت است

شکل (۷-۷): سیکل استاندارد هوایی اتو

پس سیکل استاندارد هوا برای ماشین اتو شامل دو مرحله آدیباتیک و دو مرحله حجم ثابت است. مرحله احتراق در ماشین اتو معادل با مرحله ۲-۳ می باشد که در آن مقدار کافی گرما در حجم ثابت جذب شده است. بازده گرمایی این سیکل با فرض ثابت بودن ظرفیت گرمایی ثابت، چنین به دست می آید:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{m C_v (T_3 - T_2)}{m C_p (T_4 - T_1)} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \left( \frac{T_4}{T_3} - 1 \right)$$

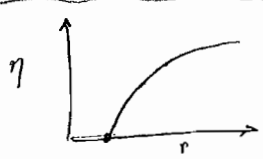
$$\frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} = \dots$$

$$\frac{T_4}{T_3} = \left( \frac{V_{min}}{V_{max}} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2} \quad (7-7)$$

اگر نسبت تراکم را به صورت نسبت حجم ها در آغاز و پایان مرحله تراکم در نظر بگیریم  $\left( r = \frac{V_1}{V_2} \right)$  معادله (۷-۷) چنین ساده خواهد شد:

$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}, \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}, \quad r > 1 \quad (7-8)$$

رابطه بالا نشان می دهد، کارایی سیکل استاندارد هوایی اتو فقط تابعی از نسبت تراکم است و با افزایش نسبت تراکم، کارایی نیز افزایش می یابد.



سیکل استاندارد هوایی دیزل  
سیکل استاندارد هوایی دیزل که به موتور اشتعال - تراکمی موسوم است، سیکل ایده آل است. در ماشین دیزل در پایان تراکم دما به اندازه ای بالا می رود که احتراق نیز همزمان صورت گیرد. این دمای بالا، ناشی از یک نسبت تراکم بزرگ است. سوخت، تنها در پایان مرحله تراکم و به آرامی تزریق می شود. طوری که فرآیند احتراق را می توان فشار ثابت در نظر گرفت.

**نکته ۱:** در سیکل دیزل، نسبت تراکم ایزنتروپیک بزرگتر از نسبت انبساط ایزنتروپیک است.

**نکته ۲:** در موتور دیزل می توان از نسبت های تراکم بالاتر استفاده کرد و به همین دلیل از ماشین های دیزل بازدهی بالاتری می توان به دست آورد. سیکل استاندارد هوایی ماشین دیزل مشابه سیکل استاندارد هوایی برای ماشین اتو است با این تفاوت که در این جا مرحله جذب گرما در فشار ثابت انجام می شود. (شکل ۷-۸)

برای این چرخه، علاوه بر نسبت تراکم  $\left( r = \frac{V_1}{V_2} \right)$ ، نسبت انبساط نیز به صورت  $r_e = \frac{V_4}{V_3}$  تعریف می کنیم. اگر هوا را گاز آرمانی با ظرفیت گرمایی ثابت فرض کنیم بازده سیکل از رابطه زیر به دست می آید:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \right) = 1 - \frac{C_V (T_4 - T_1)}{C_P (T_3 - T_2)} \quad r > r_e \quad \text{نکته ۳}$$

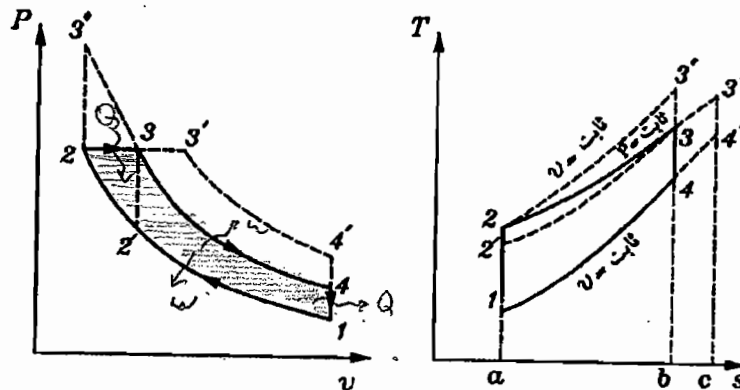
و یا:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \left[ \frac{(1/r_c)^\gamma - (1/r)^\gamma}{1/r_c - 1/r} \right] \quad (7-10)$$

**نکته ۳:** در یک نسبت تراکم ثابت، کارایی سیکل اتو از کارایی سیکل دیزل بیشتر است.

**نکته ۴:** با افزایش حداکثر درجه حرارت سیکل، کارایی سیکل دیزل کاهش خواهد یافت.

**نکته ۵:** سیکل دیزل دارای نسبت تراکم بزرگتر از سیکل اتو می‌باشد و در این حالت کارایی دیزل بیشتر است.



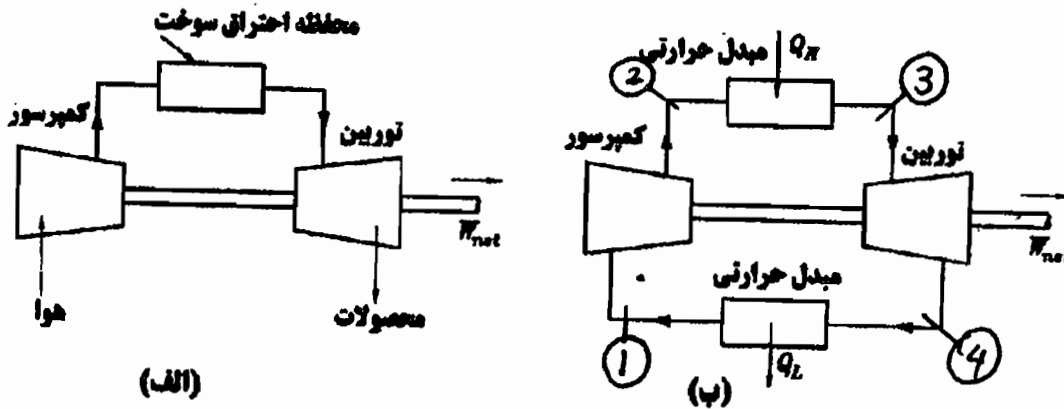
شکل (۷-۸): سیکل استاندارد هوایی دیزل.

### سیکل استاندارد هوایی برای تون

سیکل استاندارد هوایی برای تون، سیکل ایده‌آل برای توربین گاز ساده است.

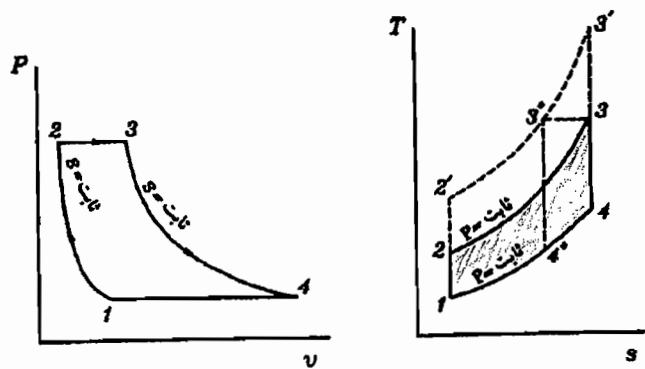
یک نیروگاه توربین گازی، همانند یک ماشین درون‌سوز عمل می‌کند، با این تفاوت که در آن، گازهای حاصل از احتراق به جای ضربه زدن به پیستون در یک توربین منبسط می‌شوند و با چرخاندن پره‌های آن کار تولید می‌کنند. در نتیجه، یک نیروگاه توربین گازی مزایای درون‌سوزی و توربین را با هم ترکیب می‌نماید. قسمتی از کار توربین را کمپرسور هوا مصرف می‌کند، تا برای حصول بازده بیشتر، هوای ورودی را تا فشار بالاتری متراکم کند. هر چه دمای گازهای احتراق ورودی به توربین بالاتر باشد، بازده نیروگاه بیشتر خواهد بود. دمای حدی، بستگی به مقاومت فلز پره‌های توربین خواهد داشت که همواره این دما بسیار پایین‌تر از دمای آدیاباتیک شعله خواهد بود و به همین دلیل باید هوای اضافی به اندازه کافی جهت کاهش دمای احتراق موجود باشد.

سیکل ایده‌آل یک نیروگاه توربین گازی بر مبنای هوا (که سیکل برای تون نامیده می‌شود) در شکل (۷-۹) و (۷-۱۰) نشان داده شده است. این چرخه دارای دو مرحله فشار ثابت و دو مرحله آیزنتروپیک است.



شکل (۷-۹): یک توربین گازی که در سیکل برایتون کار می کند

(الف) سیکل باز (ب) سیکل بسته



شکل (۷-۱۰): سیکل استاندارد هوایی برایتون

تفاوت برایتون با دیزل در این است که خروجی در برایتون در فشار ثابت صورت می گیرد. سیکل دیزل در فشار متغیر است.

در این سیکل، فرایند احتراق، با افزودن گرمای  $Q_{23}$  در فشار ثابت جایگزین شده است. بازده این سیکل با در نظر گرفتن هوا به عنوان گاز آرمانی با ظرفیت گرمایی ثابت به شکل زیر در می آید:

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (7-11)$$

$$\eta = 1 - \left( \frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 - \frac{1}{\left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (7-12)$$

نکته ۱: از رابطه بالا مشخص است که کارایی سیکل استاندارد هوایی برایتون فقط تابعی از نسبت فشار ایزنتروپیک است. با افزایش نسبت فشار، کارایی نیز افزایش می یابد.

نکته ۲: در حالت کلی، کارایی سیکل استاندارد هوایی برایتون را می توان به روش های زیر افزایش داد:

الف) استفاده از گازهای خروجی از توربین در گرم کردن هوای خروجی از کمپرسور (بالا بردن دمای گازهای ورودی به محفظه احتراق و در نتیجه کاهش سوخت مورد نیاز)

ب) استفاده از فرآیند انبساط چندمرحله ای، توأم با گرم کردن گاز بین مراحل برای افزایش کار تولیدی توربین.

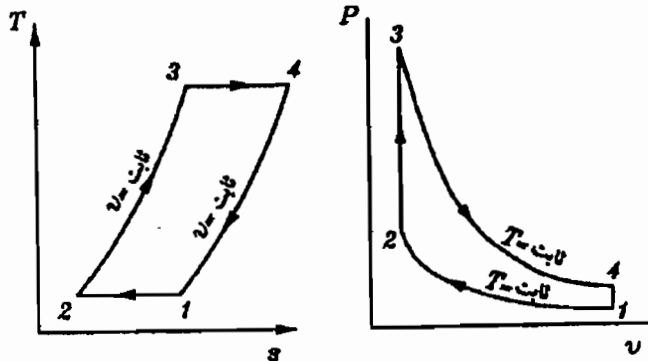
ج) استفاده از فرآیند تراکم چندمرحله‌ای توأم با سردکردن گاز، بین مراحل، که عیب آن کاهش دمای گاز ورودی به محفظه احتراق است. چون تراکم گازها معمولاً انرژی زیادی لازم دارد، مرحله تراکم نقش تعیین‌کننده‌ای در این سیکل دارد.

نکته ۳: فرق موتور توربین گاز واقعی با چرخه ایده‌ال، عمدتاً در برگشت‌ناپذیری‌ها در داخل کمپرسور و توربین و همچنین افت فشار در گذرگاه‌های حرکت سیال و محفظه احتراق است.

نکته ۴: یک ویژگی مهم سیکل برایتون، زیادبودن کار کمپرسور در مقایسه با کار توربین است. این مطلب به‌ویژه در سیکل حقیقی اهمیت می‌یابد؛ زیرا در اثر وجود افت‌ها، لازم است که مقدار بیشتری کار تراکم از مقدار کم‌تری کار توربین گرفته شود. بنابراین، با کاهش کارایی کمپرسور و توربین، کارایی کل به سرعت افت کرده و حتی در مواقعی کارایی کل به صفر می‌رسد.

### سیکل هوایی استرلینگ

در سیکل استرلینگ، که نمودارهای  $P-V$  و  $T-S$  آن رسم شده است، دو فرآیند دما ثابت و دو فرآیند حجم ثابت وجود دارد.



شکل (۷-۱۱): سیکل استاندارد هوایی استرلینگ

الو

۱ → ۲: دفع حرارت در تراکم هم‌دما.

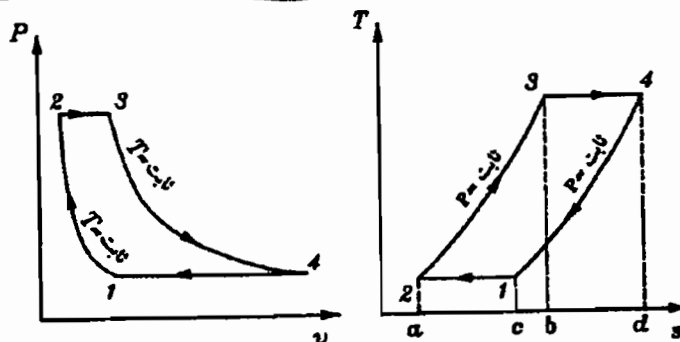
۲ → ۳: انتقال حرارت در حجم ثابت.

۳ → ۴: انتقال حرارت در انبساط هم‌دما.

۴ → ۱: دفع حرارت در حجم ثابت.

### سیکل هوایی اریکسون

در سیکل اریکسون که نمودارهای  $T-S$ ،  $P-V$  آن رسم شده است، دو فرآیند فشار ثابت و دو فرآیند دما ثابت وجود دارد.



شکل (۷-۱۲): سیکل استاندارد هوایی اریکسون.

الو

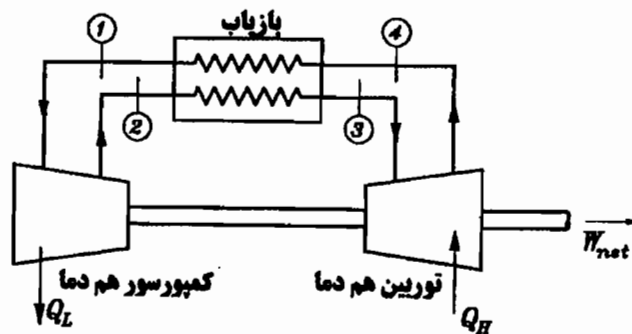
۲ → ۱ : دفع حرارت در تراکم هم‌دما.

۳ → ۲ : انتقال حرارت در فشار ثابت.

۴ → ۳ : انتقال حرارت در انبساط هم‌دما.

۱ → ۴ : دفع حرارت در فشار ثابت.

تفاوت این سیکل با سیکل استرلینگ این است که فرایندهای حجم ثابت سیکل استرلینگ در سیکل اریکسون جای خود را به فرایندهای فشار ثابت داده است. در هر دو سیکل، یک تراکم و یک انبساط هم‌دما وجود دارد. اهمیت این دو سیکل، آن است که می‌توان در آن‌ها از بازیاب نیز استفاده کرد. با این کار سیکل‌های هوایی استاندارد استرلینگ و اریکسون می‌توانند کارایی برابر با سیکل کارنو که در همان درجه حرارت‌ها کار می‌کند، داشته باشند. این را می‌توان با ملاحظه شکل (۷-۱۳) اثبات کرد. در شکل (۷-۱۳) سیکل اریکسون در مورد یک وسیله (که توربین گاز می‌باشد) به کار گرفته شده است. اگر فرایند انتقال حرارت در بازیاب را ایده‌آل (یعنی هیچ‌گونه افت فشار وجود ندارد و اختلاف درجه حرارت بین دو خط جریان بسیار کوچک است) و فرایندهای تراکم و انبساط را بازگشت‌پذیر فرض کنیم، وسیله مذکور در یک سیکل اریکسون کار خواهد کرد. توجه شود که حرارت منتقل شده به گاز بین حالت‌های ۲ و ۳ (سطح  $2-3-b-a-2$ ) دقیقاً برابر با انتقال حرارت از گاز بین حالت‌های ۱ و ۴ (سطح  $1-4-d-c-1$ ) می‌باشد. بنابراین،  $Q_H$  بین حالت‌های ۳ و ۴ و تماماً در توربین هم‌دما صورت گرفته و  $Q_L$  بین حالت‌های ۱ و ۲ و تماماً در کمپرسور هم‌دما روی داده است. چون در تمام حرارت تغذیه شده به سیکل و حرارت دفع شده از سیکل به صورت هم‌دما بوده است، کارایی این سیکل با کارایی سیکل کارنو که بین همان درجه حرارت‌ها کار می‌کند، برابر است. یک سیکل مشابه را می‌توان برای تقریب سیکل استرلینگ به دست آورد.



شکل (۷-۱۳): آرایش یک موتور که در سیکل اریکسون همراه با بازیاب، کار می‌کند.

مثال ۱) در سیکل رانکین، بیش‌ترین کار گم شده یا بازگشت‌ناپذیری مربوط به:

- (۱) عملکرد پمپ است. (۲) عملکرد توربین است.  
(۳) انتقال حرارت در دیگ بخار است. (۴) هیچ‌یک از موارد فوق نیست.

حل: در چرخه رانکین، بیش‌ترین برگشت‌ناپذیری مربوط به دیگ بخار است زیرا دمای دیگ بخار زیاد بوده و اتلاف حرارت از آن زیاد است. پس گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مثال: یک سیکل توربین گاز بیش‌تر با کدام‌یک از سیکل‌های زیر مطابقت دارد؟ گزینه‌های مثال نوشته نشده است.

- (۱) برایتون (۲) استرلینگ (۳) اریکسون (۴) اتو

حل: همان‌طور که در متن درس گفته شد، سیکل برایتون، سیکل ایده‌ال یک نیروگاه توربین گازی می‌باشد. گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

مثال (۳) یک یخچال با ضریب کارایی (COP) برابر ۴ برای ایجاد یک تن سرمای معادل  $12000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$  به کار می‌رود. چنان‌چه کمپرسور یخچال دارای راندمان ۷۵ درصد، تلفات انرژی در خطوط انتقال انرژی الکتریکی از نیروگاه به محل مصرف ۱۰ درصد و راندمان تبدیل انرژی گرمایی سوخت به الکتریسیته ۲۵ درصد باشد. مقدار سوخت مصرف شده در نیروگاه برای تولید هر تن یخ در شبانه‌روز برابر است با:

- (۱)  $12000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$  (۲)  $48000 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$  (۳)  $8400 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$  (۴)  $17600 \frac{\text{Btu}}{\text{hr}}$

حل: کار لازم برای سیکل  $\beta = \frac{|Q_L|}{W} = 4 \Rightarrow W = \frac{12000}{4} = 3000 \text{ Btu/hr}$

$$\text{کار کمپرسور} = \frac{3000}{0.75} = 4000 \text{ Btu/hr} \Rightarrow \text{کار تولیدی نیروگاه} = 4000 \times 1.1 = 4400 \text{ Btu/hr}$$

گزینه ۴ صحیح می‌باشد.  $\frac{4400}{0.25} = 17600 \text{ Btu/hr} \Rightarrow$  انرژی ناشی از سوخت

مثال (۴) در یک موتور دیزل نسبت تراکم ۲۰ است. اگر دمای هوا در ابتدای تراکم  $25^\circ\text{C}$  باشد، دمای هوا در انتهای تراکم چند درجه سانتی‌گراد است؟

- (۱) ۹۸۸ (۲) ۷۱۵ (۳) ۱۶۷۵ (۴) ۱۰۵۲

حل:  $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$  و  $r_v = \frac{V_1}{V_2} = 20$  و  $\gamma = 1.4$

$$\frac{T_2}{(273+25)} = 20^{0.4} \rightarrow T_2 = 988\text{K} = 715^\circ\text{C}$$

گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هفتم»

۱ - اگر در یک سیکل یخچال دمای اواپراتور از  $2^{\circ}\text{C}$  سانتی‌گراد به  $17^{\circ}\text{C}$  - کاهش یابد، کار کمپرسور چند درصد افزایش می‌یابد؟ (در صورتی که دمای محیط  $27^{\circ}\text{C}$  و میزان انتقال حرارت به اواپراتور ثابت باشد).

(۱) 1.3 (۲) 14.7 (۳) 6 (۴) 89

۲ - کدام یک از عبارات زیر در مورد پمپ حرارتی صادق است؟

(۱) گردن کردن محفظه (۲) گرم یا سرد کردن محفظه (۳) سرد کردن محفظه (۴) تولید کار

۳ - کدام یک از عبارات زیر در مورد ضریب عملکرد یک یخچال صادق است؟ ( $Q_L$  و  $Q_H$  به ترتیب برابر با انتقال حرارت از ناحیه سرد به سیکل و از سیکل به ناحیه گرم است).

(۱)  $\frac{Q_L}{W_{in}}$  (۲)  $\frac{Q_L}{Q_H}$  (۳)  $\frac{W_{in}}{Q_H}$  (۴)  $1 - \frac{Q_L}{Q_H}$

۴ - در یک سیکل بخار تراکمی یخچال ایده‌ال، کدام یک از عبارات زیر در مورد کار مصرفی صادق است؟

(۱) متناسب با حرارت تولیدی (۲) متناسب با عکس حجم مخصوص بخار مبرد (۳) متناسب با حجم مخصوص بخار مبرد (۴) متناسب با سرمایش تولیدی

۵ - در یک سیکل یخچال جذبی، کدام یک از عبارات زیر در مورد سیال مایعی که بین جاذب و ژنراتور پمپ می‌شود صادق است؟

(۱) مایع خالص مبرد (۲) مخلوط مایع مبرد و جاذب (۳) مایع خالص جاذب (۴) مخلوط مایع و بخار جاذب

۶ - سیکل دیزل تشکیل شده است از دو فرایند.....

(۱) آنتالپی ثابت و فرآیند حجم ثابت  
(۲) آنتروپی ثابت، یک فرآیند فشار ثابت و یک فرآیند حجم ثابت  
(۳) فشار ثابت و دو فرآیند حجم ثابت  
(۴) فشار ثابت و یک فرآیند حجم ثابت و یک فرآیند آنتالپی ثابت

۷ - کدام یک از عوامل زیر باعث می‌گردد تا راندمان تیوری سیکل بسته نیروگاه‌های حرارتی کاهش یابد؟

(۱) افزایش درجه حرارت مایع ورودی به بویلر (۲) کاهش درجه حرارت کندانسور (۳) کاهش میزان داغی بخار خروجی از بویلر (۴) کاهش فشار بویلر

۸ - بازده یک سیکل موتور احتراق داخلی بنزینی چهار زمانه بستگی به یکی از نسبت‌های زیر دارد:

(۱) حاصل ضرب حجم در فشار گاز قبل و بعد از احتراق (۲) حجم گاز قبل و بعد از عمل تراکم (۳) دمای گاز قبل و بعد از عمل احتراق (۴) فشار گاز قبل و بعد از عمل احتراق

۹ - در یک سیکل ساده توربین گاز عامل اساسی در کاهش بازده سیکل کدام یک از موارد زیر است؟

(۱) افت دمای گاز در ناحیه بین کوره و توربین (۲) افت فشار گاز در لوله‌ها (۳) برگشت‌ناپذیری در توربین (۴) توان مصرفی کمپرسور هوا

۱۰ - یکی از دلایل مهم پایین بودن راندمان سیکل توربین گازی:

- (۱) ناقص بودن عمل احتراق در کوره است.  
 (۲) اصطکاک در توربین و کمپرسور هواست.  
 (۳) مصرف انرژی بسیار زیاد توسط کمپرسور هواست.  
 (۴) هیچ کدام

۱۱ - در سیکل رانکین، کاهش فشار کندانسور بخار.....

- (۱) سبب کاهش راندمان سیکل می‌شود.  
 (۲) سبب افزایش راندمان سیکل می‌شود.  
 (۳) بر راندمان سیکل مؤثر نیست.  
 (۴) در بعضی موارد بر راندمان سیکل تأثیر دارد.

۱۲ - در سیکل رانکین بیشترین کار گم شده یا برگشتناپذیری (Irreversibility) مربوط به:

- (۱) عملکرد پمپ است.  
 (۲) عملکرد توربین است.  
 (۳) انتقال حرارت در دیگ بخار است.  
 (۴) هیچ کدام

۱۳ - عمل احتراق در موتورهای بنزینی چهارزمانه:

- (۱) در فشار ثابت انجام می‌شود.  
 (۲) در حجم ثابت انجام می‌شود.  
 (۳) به صورت آدیاباتیکی انجام می‌شود.  
 (۴) در فشار و حجم متغیر انجام می‌شود.

۱۴ - در سیکل رانکین (سیکل توربین بخار) افزایش فشار بخار ورودی به توربین.....

- (۱) سبب کاهش راندمان سیکل می‌شود.  
 (۲) سبب افزایش راندمان سیکل می‌شود.  
 (۳) بر راندمان سیکل تأثیری ندارد.  
 (۴) در بعضی موارد بر راندمان سیکل مؤثر است.

۱۵ - کدامیک از فرایندهای سرماسازی زیر دارای ضریب عملکرد (COP) بیش‌تری است؟

- (۱) سیکل کارنو  
 (۲) فرآیند تراکم بخار همراه با انبساط برگشت پذیر  
 (۳) فرآیند تراکم بخار معمولی  
 (۴) سیکل هوا

۱۶ - کدام جمله در مورد راندمان حرارتی سیکل هوایی استاندارد اتو صحیح است؟

- (۱) راندمان حرارتی با افزایش نسبت تراکم کاهش می‌یابد.  
 (۲) راندمان حرارتی با افزایش نسبت تراکم افزایش می‌یابد.  
 (۳) راندمان حرارتی رابطه مستقیم با نسبت تراکم دارد.  
 (۴) راندمان حرارتی مستقل از نسبت تراکم می‌باشد.

۱۷ - برای یک افزایش معین در فشار گاز به کدامیک از دلایل زیر کمپرسور را چند مرحله‌ای می‌سازند؟ کامل‌ترین جواب را مشخص کنید.

- (۱) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت آدیاباتیکی، افزایش راندمان، افزایش حجم سیلندر و کاهش قیمت دستگاه  
 (۲) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت ایزوترم، افزایش راندمان، کاهش حجم سیلندر و کاهش قیمت دستگاه  
 (۳) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت ایزوترم، کاهش راندمان، کاهش حجم سیلندر و افزایش قیمت دستگاه  
 (۴) نزدیک کردن عمل تراکم به حالت آدیاباتیکی، کاهش راندمان، افزایش حجم سیلندر و کاهش قیمت دستگاه

۱۸ - در مورد یک نیروگاه بخار کدام عبارت نادرست است؟

- (۱) افزایش دمای ورودی توربین بازده و عیار بخار خروجی را افزایش می‌دهد.  
 (۲) افزایش فشار، دیگ بازده را زیاد کرده ولی عیار بخار خروجی از توربین را کاهش می‌دهد.  
 (۳) استفاده از بازگرمایش بازده سیکل را معمولاً افزایش ولی کیفیت بخار خروجی از توربین را کاهش می‌دهد.  
 (۴) گرمایش آب تغذیه بازده را افزایش داده ولی تأثیری روی عیار بخار خروجی از توربین ندارد.

۱۹ - راندمان یا ضریب عملکرد یک یخچال الکتریکی برابر ۵ است. اگر یخچال در اطاقی به دمای  $20^{\circ}\text{C}$  قرار داشته باشد کمترین دمای ممکن محفظه تولید یخ یخچال عبارت است از:

- (۱)  $-29^{\circ}\text{C}$  (۲)  $-18^{\circ}\text{C}$  (۳)  $0^{\circ}\text{C}$  (۴)  $-35^{\circ}\text{C}$

۲۰ - یخچال نفتی بر اساس کدام فرایند کار می‌کند؟

- (۱) تبخیر و میعان آمونیاک  
(۲) تراکم و انبساط تدریجی آمونیاک  
(۳) تراکم و انبساط ناگهانی آمونیاک  
(۴) جذب و دفع آمونیاک در آب

۲۱ - در موتورهای دیزلی:

- (۱) مخلوط سوخت و هوا متراکم شده و در اثر دمای بالا عمل انفجار صورت می‌گیرد.  
(۲) مخلوط هوا و سوخت متراکم شده و به وسیله تولید جرقه به وسیله شمع منفجر می‌شود.  
(۳) هوا متراکم شده و سوخت به داخل سیلندر پاشیده می‌شود.  
(۴) سوخت متراکم شده و جهت عمل احتراق به داخل سیلندر دمیده می‌شود.

۲۲ - اگر سیال ورودی به یک کمپرسور گرم شود، کدام یک از عبارات زیر صحیح تر است؟

- (۱) کار کمپرسور تغییر نمی‌کند.  
(۲) کار کمپرسور کم می‌شود.  
(۳) کار کمپرسور زیاد می‌شود.  
(۴) کار کمپرسور می‌تواند کم یا زیاد شود.

۲۳ - در یک موتور دیزل نسبت تراکم ۲۰ است. اگر دمای هوا در ابتدای تراکم  $25^{\circ}\text{C}$  باشد، دمای هوا در انتهای تراکم چند درجه سانتی‌گراد است؟ ( $K = 1.4$ )

- (۱) ۹۸۸ (۲) ۷۱۵ (۳) ۱۶۵۷ (۴) ۱۰۵۲

۲۴ - یک سیکل توربین گاز بیش تر با کدام یک از سیکل‌های زیر مطابقت دارد؟

- (۱) برایتون (۲) استرلینگ (۳) اریکسون (۴) اتو

۲۵ - با افزایش تعداد طبقات کمپرسور و توربین در یک سیکل گازی به ترتیب همراه با خنک کننده‌ها و گرمکن‌های داخلی، سیکل گازی به کدام یک از سیکل‌های زیر بیش تر مطابقت دارد؟

- (۱) برایتون (۲) اریکسون (۳) استرلینگ (۴) اتو

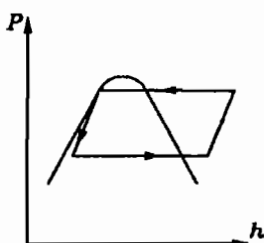
۲۶ - سیکل برایتون بیش تر شبیه یک سیکل ..... است.

- (۱) توربین گازی (۲) موتور بنزینی (۳) موتور دیزل (۴) یخچال

۲۷ - سیکل حرارتی اریکسون از دو تحول ..... و دو تحول ..... ثابت تشکیل یافته است.

- (۱) حجم ثابت - فشار (۲) ایزوترم - آنترپی (۳) ایزوترم - فشار (۴) آنترپی - حجم ثابت

۲۸ - سیکل نشان داده شده در نمودار  $P-h$  زیر بیان گر کدام یک از سیکل‌های زیر است؟



- (۱) اتو  
(۲) دیزل  
(۳) تبرید تراکمی  
(۴) برایتون

۲۹ - در یک سیکل توربینی گاز ایده‌ال، توان توربین 100KW و توان مصرفی کمپرسور 40KW است. اگر راندمان توربین و کمپرسور هر دو 80 درصد باشد. نسبت توان خالص واقعی به حالت ایده‌ال چقدر است؟

(۱) 0.4 (۲) 0.5 (۳) 0.8 (۴) 0.64

۳۰ - در موتور دیزل می‌توان از نسبت تراکم بالاتری استفاده کرد، زیرا .....

(۱) انفجار خود به خودی (detonation) به اندازه بنزینی مسأله نیست.

(۲) استحکام بدنه موتور بیش‌تر است.

(۳) دمای اشتعال گازوییل پایین‌تر از بنزین است.

(۴) راندمان موتور دیزل بیش‌تر از بنزینی است.

۳۱ - یکی از مزایای سیکل رانکین نسبت به سیکل کارنو آن است که :

(۱) امکان سوپرهیت کردن بخار در سیکل کارنو نیست.

(۲) راندمان سیکل رانکین به دلایل عملی بیش‌تر از کارنو است.

(۳) می‌توان بخار را در سیکل رانکین در دمای ثابت سوپرهیت کرد.

(۴) نیازی به پمپ کردن مخلوط دو فاز نیست.

۳۲ - یک اتاق با دمای  $30^{\circ}\text{C}$  دارای یخچالی است که دمای داخل آن  $2^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. چنان‌چه ضریب کارایی (COP) این یخچال

برابر با 9 باشد، بر اساس چه سیکلی عمل می‌کند؟

(۱) سیکل برگشت‌ناپذیر

(۲) چنین یخچالی نمی‌تواند موجود باشد.

(۳) سیکل کارنو

(۴) سیکل رانکین

۳۳ - کدام مواد شیمیایی در سیستم سردسازی جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرند؟

(۱)  $\text{CO}_2, \text{N}_2$

(۲)  $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{NH}_3$

(۳)  $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$

(۴)  $\text{N}_2, \text{NH}_3$

۳۴ - در سیکل رانکین، کاهش فشار کندانسور بخار .....

(۱) سبب کاهش راندمان سیکل می‌شود.

(۲) در بعضی از موارد بر راندمان سیکل تأثیر دارد.

(۳) بر راندمان سیکل مؤثر نیست.

(۴) سبب افزایش راندمان سیکل می‌شود.

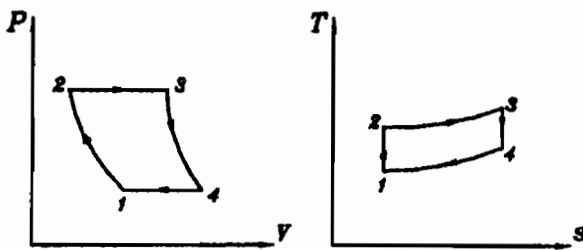
۳۵ - با فرض ثابت بودن فشار کندانسور، کاهش فشار اواپراتور در یک سیکل تبرید تراکمی بخار موجب می‌شود که:

(۱) ظرفیت تبرید و کار کمپرسور کاهش یابد.

(۲) ظرفیت تبرید و کار کمپرسور افزایش یابد.

(۳) ظرفیت تبرید کاهش و کار کمپرسور افزایش یابد.

(۴) ظرفیت تبرید افزایش و کار کمپرسور کاهش یابد.



۳۶ - متحنی‌های زیر نشان‌دهنده کدام سیکل ترمودینامیکی است؟

(۱) سیکل استرلینگ (Stirling)

(۲) سیکل دیزل (Diesel)

(۳) سیکل اتو (Otto)

(۴) سیکل برایتون (Brayton)



۳۷ - نمودار زیر مربوط به کدام سیکل است؟

(۱) اتو

(۲) رانکین

(۳) دیزل

(۴) کارنو

۳۸ - در سیکل رانکین کاهش فشار دیگ بخار باعث ..... راندمان سیکل می‌شود.

(۱) افزایش

(۲) اثری ندارد.

(۳) در بعضی موارد باعث کاهش و در بعضی موارد باعث افزایش می‌شود.

(۴) کاهش

۳۹ - در یک نسبت تراکم ثابت در ارتباط با راندمان سیکل اتو و دیزل چه می‌توان گفت؟ (مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

(۱) هر دو راندمان برابر می‌باشند.

(۲) راندمان سیکل دیزل بیشتر از سیکل اتو است.

(۳) راندمان سیکل اتو بیشتر از سیکل دیزل است.

(۴) نمی‌توان با این اطلاعات دو راندمان را مقایسه نمود.

۴۰ - در مورد سیکل استاندارد هوایی اتو و دیزل کدام عبارت صحیح است؟ (مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

(۱) هر دو دارای دو تحول دما ثابت می‌باشند.

(۲) هر دو حداقل دارای یک تحول فشار ثابت می‌باشند.

(۳) هر دو حداقل دارای یک تحول حجم ثابت می‌باشند.

(۴) سیکل دیزل دارای یک تحول دما ثابت و همچنین یک تحول فشار ثابت است.

۴۱ - در سیکل رانکین، هدف از بازیافت حرارت توسط گرمکن‌های آب تغذیه ..... می‌باشد.

(مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

(۲) افزایش دمای آب خروجی از پمپ

(۱) افزایش نسبت فشار پمپ

(۴) افزایش دمای توربین

(۳) افزایش نسبت فشار توربین

## « پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هفتم »

$$\beta = \frac{q_L}{W_c} = \frac{1}{(T_H/T_L) - 1} \quad \text{۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.}$$

$$\beta = \frac{300}{275} = 11 = \frac{q_L}{W_{1c}} \Rightarrow W_{1c} = \frac{q_L}{11}$$

$$\beta = \frac{300}{256} = 5.81 = \frac{q_L}{W_{2c}} \Rightarrow W_{2c} = \frac{q_L}{5.81}$$

$$\text{افزایش کار کمپرسور} = \frac{W_{2c} - W_{1c}}{W_{1c}} = \frac{\left(\frac{q_L}{5.81}\right) - \left(\frac{q_L}{11}\right)}{\left(\frac{q_L}{11}\right)} = 0.89$$

۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد. پمپ حرارتی وسیله‌ای است که گرما را از منطقه سرد گرفته و به منطقه گرم منتقل می‌کند.

$$\beta = \frac{\text{انرژی گرفته شده}}{\text{انرژی داده شده}} = \frac{Q_L}{W_{in}} \quad \text{۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.}$$

۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد. گزینه‌های ۳ و ۴ هر دو می‌توانند صحیح باشند. اما تأثیر کاهش میزان داغی بخار خروجی از بویلر در راندمان به مراتب بیش‌تر از کاهش فشار بویلر است. لذا گزینه ۳ صحیح‌تر به نظر می‌رسد.

۸ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد. بازده با نسبت تراکم رابطه عکس دارد.

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}}, \quad r_v = \text{نسبت تراکم}$$

$$W = -\int_1^2 v dp \quad \text{۹ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.}$$

کار مصرفی کمپرسور به علت این‌که هوا را متراکم می‌کند، خیلی زیاد می‌باشد (چون طبق رابطه فوق هوا دارای حجم مخصوص بالایی می‌باشد).

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۱۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

کاهش فشار کندانسور بخار یا کاهش فشار خروجی از توربین باعث افزایش راندمان سیکل می‌شود و این مطلب از آن‌جا که دمای متوسط پس دادن گرما کاهش می‌یابد به خوبی مشخص می‌باشد.

۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۱۶ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\eta = 1 - \frac{1}{r_v^{\gamma-1}}$$

۱۷ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

در سیکل رانکین افزایش راندمان در اثر گرمایش مجدد بسیار کم خواهد بود. مزیت اصلی این سیکل آن است که محتوی رطوبت در طبقات فشار پایین توربین تا حد مطمینی کاهش می یابد.

$$\text{COP} = \frac{T_L}{T_H - T_L} = 5, T_H = 293.15 \Rightarrow T_L = 244.3\text{K} = -28.9^\circ\text{C}$$

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۰ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

۲۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\frac{V_1}{V_2} = 20 \Rightarrow \left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} \Rightarrow \frac{T_2}{(273+25)} = 20^{0.4}$$

$$\Rightarrow T_2 = 987.7^\circ\text{K} = 715^\circ\text{C}$$

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۲۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۲۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

توان خالص ایده‌ال

$$= 100 - 40 = 60$$

توان خالص واقعی

$$= 100 \times 0.8 - \frac{40}{0.8} = 30$$

توان خالص واقعی

توان خالص ایده‌ال

$$= \frac{30}{60} = 0.5$$

۳۰ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

در موتور دیزلی به دلیل آن که تنها هوا متراکم می‌شود، مسأله انفجار خودبه‌خودی وجود ندارد.

۳۱ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد. در یک سیکل کارنو که به عنوان یخچال کار کند داریم:

$$\beta = \frac{Q_L}{W_{\text{net}}} = \frac{T_L}{T_H - T_L} = \frac{273 - 2}{303 - 271} = 8.46$$

و چون ضریب عملکرد چنین سیکلی بیش‌ترین مقدار است، در نتیجه با توجه به ضریب عملکرد داده شده (۹) چنین یخچالی نمی‌تواند موجود باشد.

۳۳ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در سیستم جذبی از آمونیاک و آب استفاده می‌شود. ( $\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$ )

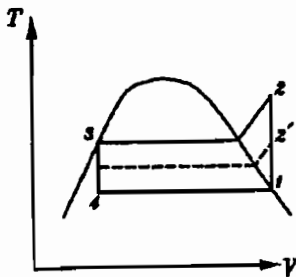
۳۴ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

در سیکل رانکین، کاهش فشار کندانسور بخار سبب افزایش راندمان سیکل می‌شود.

۳۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد. برای شکل (۷-۵) می‌توان گفت:

برای حالت جدید با فشار کمتر ( $2'$ ) همان‌طور که مشاهده می‌شود:

کار کمپرسور کاهش یافته و در نتیجه ظرفیت تبرید افزایش می‌یابد.  $\left( \beta = \frac{Q_L}{W_c} \right)$



۳۶ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

با توجه به شکل (۷-۱۰) مشخص است که شکل داده شده مطابق با سیکل برایتون می‌باشد (دو مرحله ایزنتروپیک و دو مرحله فشار ثابت).

۳۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۳۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

کاهش فشار دیگ بخار باعث کاهش دمای تبخیر و در نتیجه کاهش راندمان می‌شود.

۳۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

۴۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.



## فصل هشتم

### خواص ترمودینامیکی سیالات

روابط کمی حاصل از قوانین ترمودینامیک دو کاربرد عمده دارند: (۱) محاسبه  $Q$  و  $W$  فرایندها و تغییرات خواص سیستم در طی آنها، (۲) برخی از خواص نظیر انرژی داخلی و آنتروپی را نمی‌توان مستقیماً اندازه‌گیری کرد و باید با استفاده از داده‌های تجربی آنها را محاسبه کرد. تنها چهار خاصیت فشار، دما، حجم و جرم را می‌توان اندازه‌گیری کرد. روابط ترمودینامیکی تعیین خواص ترمودینامیکی غیر قابل اندازه‌گیری را با استفاده از چهار خاصیت  $T, P, V, m$  میسر می‌سازند.

#### روابط میان خواص ترمودینامیکی

یک سیستم با یک فرایند برگشت‌پذیر را در نظر می‌گیریم. برای این سیستم از ترکیب قوانین اول و دوم ترمودینامیک رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \quad (8-1)$$

که  $n$  تعداد مولهاست.

چون این معادله تنها شامل خواص سیستم است (که به مسیر فرایند بستگی ندارند)، پس برای فرایندهای برگشت‌ناپذیر نیز صادق خواهد بود. اگر معادله فوق را برای یک مول از یک سیال همگن بنویسیم، خواهیم داشت:

$$dU = TdS - PdV \quad (8-2)$$

با روشی مشابه در مورد آنتالپی خواهیم داشت:

$$dH = TdS + VdP \quad (8-3)$$

در معادلات فوق انرژی داخلی به صورت تابعی از  $S$  و  $V$  و آنتالپی به صورت تابعی از  $S$  و  $P$  بیان شدند. چون اندازه‌گیری و کنترل  $S$  بسیار مشکل است، باید توابع جدیدی یافت که بر حسب متغیرهای طبیعی مثل دما و فشار قابل بیان باشند. برای این منظور دو تابع جدید را تعریف می‌کنیم:

$$A = U - TS \quad (8-4)$$

$$G = H - TS \quad (8-5)$$

که  $A$  انرژی آزاد هلمولتز و  $G$  انرژی آزاد گیبس است. برای این دو تابع نیز داریم:

$$dA = -PdV - SdT \quad (۸-۶)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (۸-۷)$$

معادلات (۸-۲) تا (۸-۷) برای یک مول از یک سیال همگن با ترکیب ثابت نوشته شده‌اند.

تمرین در ریاضیات روابط زیر برقرار است:

$$z = f(x, y) \rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dz = Mdx + Ndy$$

چنانچه  $x$ ،  $y$  و  $z$  توابع نقطه‌ای (مستقل از مسیر) باشند، دیفرانسیل آنها، دیفرانسیل دقیق هستند. در این صورت روابط مهم زیر برقرار خواهد بود:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

با توجه به روابط فوق و با استفاده از معیار کامل بودن دیفرانسیل توابع ترمودینامیکی به یک سری معادله به شرح زیر می‌رسیم:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (۸-۸)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (۸-۹)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (۸-۱۰)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (۸-۱۱)$$

**مثال ۱)** آب مایع اشباع در داخل سیلندر و پیستونی در دمای  $0^\circ\text{C}$  قرار دارد. حال در دمای ثابت، فشار روی پیستون را زیاد می‌کنیم.

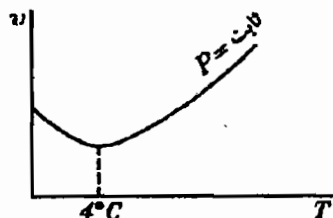
کدام یک از گزینه‌های زیر درست است؟

- ۱) آنتروپی مایع اشباع در دمای  $0^\circ\text{C}$  از آنتروپی مایع متراکم کمتر است.
- ۲) آنتروپی مایع اشباع در دمای  $0^\circ\text{C}$  از آنتروپی مایع متراکم بیشتر است.
- ۳) آنتروپی مایع اشباع در دمای  $0^\circ\text{C}$  با آنتروپی مایع متراکم برابر است.
- ۴) بستگی به فشار ثانویه دارد.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

حل: از رابطه (۸-۱۱) می‌توان نوشت:

بنابراین، علامت تغییر آنتروپی بستگی به علامت  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$  دارد. اما می‌دانیم حجم مخصوص آب در طی تغییر درجه حرارت در فشار



ثابت مطابق نمودار روبه‌رو تغییر می‌کند:

مشخص است که برای آب در دماهای کمتر از  $4^\circ\text{C}$ ،  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  منفی بوده و لذا با افزایش فشار در دمای ثابت آنتروپی افزایش خواهد یافت. برای آب در دماهای بالاتر از  $4^\circ\text{C}$ ،  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  مثبت بوده و با افزایش فشار در دمای ثابت آنتروپی کاهش خواهد یافت. گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

## معادله کلایرون

معادله کلایرون یک رابطه مهم ترمودینامیکی است که شامل فشار، درجه حرارت، حجم مخصوص و تغییر آنتالپی همراه با تغییر فاز می‌باشد. اگر رابطه (۸-۱۰) را در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T$$

برای مثال، تغییر حالت از مایع اشباع به بخار اشباع در مورد یک ماده خالص را در نظر بگیرید. این فرایند در فشار ثابت صورت می‌گیرد و لذا از معادله (۸-۱۰) بین دو حالت اشباع انتگرال می‌گیریم. حال با توجه به این‌که در حالت اشباع، فشار و درجه حرارت مستقل از حجم می‌باشند، از رابطه بالا انتگرال گیری می‌کنیم:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{sat}} = \frac{s_g - s_f}{v_g - v_f} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}} = \frac{\Delta h_{fg}}{T \Delta v_{fg}} \quad (8-12)$$

که در آن  $\Delta h_{fg}$  نشان‌گر گرمای نهان تغییر فاز (در این حالت تبخیر) می‌باشد.

معادله کلایرون یک رابطه دقیق ترمودینامیکی است و می‌توان آن را در مورد هر تغییر فازی نوشت.

حال فرض می‌کنیم فاز بخار یک گاز آرمانی می‌باشد. اگر از حجم مولی مایع در مقابل حجم مولی بخار صرف‌نظر کنیم، به معادله ساده‌تری بنام کلایروس - کلایرون می‌رسیم:

$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta h_{fg}}{R} \left( v_{fg} = \frac{RT}{P} \right) \quad (8-13)$$

**نکته ۱:** معادله فوق نشان می‌دهد که گرمای نهان تبخیر متناسب با شیب نمودار لگاریتمی فشار بخار در مقابل معکوس دماست.

**نکته ۲:** برای فشارهای پایین با یک تقریب مناسب می‌توان  $\Delta h_{fg}$  را در یک محدوده دمایی ثابت فرض نمود. در این حالت از رابطه (۸-۱۳) خواهیم داشت:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta h_{fg}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8-14)$$

همان‌طور که از معادله (۸-۱۳) مشخص است در این حالت نمودار  $\ln P^{\text{sat}}$  در برابر  $\frac{1}{T}$  خطی خواهد شد که شیب آن  $\frac{-\Delta h_{fg}}{R}$  می‌باشد.

**نکته ۳:**  $\Delta h_{fg}$  با دما به‌طور یکنواخت کاهش می‌یابد ولی فرض ثابت بودن آن در دماهای پایین خطای زیادی ایجاد نمی‌کند.

## روابط ترمودینامیکی شامل آنتالپی، انرژی داخلی و آنتروپی

قبلاً  $C_p$  را به صورت زیر تعریف کردیم:

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (8-15)$$

و برای یک ماده خالص:

$$Tds = dh - vdP$$

بنابراین:

$$C_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \quad (8-16)$$

به همین ترتیب از تعریف  $C_v$  خواهیم داشت:

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (8-17)$$

و رابطه:

$$Tds = du + Pdv$$

نتیجه می‌گیریم که:

$$C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \quad (8-18)$$

در این مرحله می‌خواهیم رابطه‌ای کلی برای تغییر آنتالپی ماده خالص به دست آوریم. برای این منظور آنتالپی یک ماده خالص را چنین می‌نویسیم:

$$H = H(T, P)$$

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP$$

از روابط (8-3) و (8-11) و (8-15) می‌توان نوشت:

$$dh = C_p dT + \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (8-19)$$

$$dh_p = C_p dT$$

برای فرایند هم‌فشار:

$$dh_T = \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

برای فرایند هم‌دما:

برای انرژی داخلی نیز روابط مشابهی می‌توان به دست آورد. ولی رابطه  $u = u(T, v)$  به عنوان نقطه شروع در مورد انرژی داخلی می‌باشد:

$$u = u(T, v)$$

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

با استفاده از روابط (۸-۲) و (۸-۱۰) و (۸-۱۷) خواهیم داشت:

$$du = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (۸-۲۰)$$

برای فرایند هم حجم:

$$du_v = C_v dT$$

برای فرایند هم‌دما:

$$du_T = \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv$$

به موازات معادلات قبلی برای تغییر آنتروپی نیز می‌توان دو عبارت به دست آورد:

$$s = s(T, P)$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP$$

با استفاده از روابط (۸-۱۱) و (۸-۱۶) خواهیم داشت:

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP \quad (۸-۲۱)$$

همین‌طور می‌توان نوشت:

$$s = s(T, v)$$

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv$$

با جایگزین کردن روابط (۸-۱۰) و (۸-۱۸) خواهیم داشت:

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \quad (۸-۲۲)$$

نکته ۱: برای یک گاز آرمانی خواهیم داشت:

$$dh = C_p dT$$

$$ds = C_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{P} dP \quad (۸-۲۳)$$

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv$$

اگر ظرفیت‌های گرمایی گاز آرمانی ثابت باشند، خواهیم داشت:

$$\Delta s = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad \Delta s = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (۸-۲۴)$$

نکته ۲: اگر دو خاصیت انبساط‌پذیری حجمی ( $\beta$ ) و تراکم‌پذیری هم‌دما ( $k$ ) را در معادلات (۸-۱۱) و (۸-۱۹) و (۸-۲۰) جایگزین

کنیم خواهیم داشت:

$$\left( \frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = (1 - \beta T) v \quad (۸-۲۵)$$

$$\left( \frac{\partial u}{\partial P} \right)_T = (kP - \beta T) v \quad (۸-۲۶)$$

$$\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = -\beta v \quad (۸-۲۷)$$

از آنجایی که  $\beta$  و  $k$  برای سیالات تراکم‌ناپذیر صفر است، برای سیالات تراکم‌ناپذیر خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T &= v \\ \left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_T &= 0 \\ \left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T &= 0 \end{aligned} \quad (8-28)$$

**نتیجه:** برای سیالات تراکم‌ناپذیر فقط آنتالپی تابع فشار است، انرژی داخلی و آنتروپی تابع فشار نیست. در صورتی که برای گازهای ایده‌آل فقط آنتروپی تابع فشار است، انرژی داخلی و آنتالپی تابع فشار نیستند.

### برخی از روابط ترمودینامیکی مربوط به حرارت مخصوص

قبلاً دیدیم که حرارت مخصوص یک گاز ایده‌آل فقط تابعی از درجه حرارت است. برای گازهای واقعی، حرارت مخصوص نیز همانند درجه حرارت نسبت به فشار تغییر می‌کند و غالباً محاسبه تغییر حرارت مخصوص نسبت به فشار یا حجم، مطلوب می‌باشد. معادله (8-21) را در نظر بگیرید با استفاده از رابطه (8-21) خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_P \quad (8-29)$$

تغییر حرارت مخصوص حجم - ثابت به ازای تغییرات حجم را به روشی مشابه به دست می‌آوریم. معادله (8-22) را در نظر بگیرید، خواهیم داشت:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v \quad (8-30)$$

یک رابطه جالب و مفید که در بردارنده تفاوت بین  $C_p$  و  $C_v$  است را می‌توان با تساوی معادلات (8-21) و (8-22) به دست آورد:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{\beta^2}{k} T v \quad (8-31)$$

با دقت در معادله فوق نتیجه می‌شود که:

**الف)** در صفر مطلق،  $C_p$  و  $C_v$  با هم برابرند.

**ب)** برای جامدات و مایعات  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$  نسبتاً کوچک است و لذا  $C_p$  و  $C_v$  تفاوت زیادی با هم نداشته و می‌توان برای آن‌ها از یک ظرفیت گرمایی  $C$  در هر دو حالت استفاده کرد.

**ج)** اختلاف بین  $C_p$  و  $C_v$  همواره مثبت است. زیرا  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2$  همیشه مثبت می‌باشد و برای تمام مواد شناخته شده،  $\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T$  منفی است.

**مثال ۲)** گازی از معادله حالت واندروالس پیروی می‌کند. این گاز در طی فرایند هم‌دما از حجم اولیه  $V_1$  تا حجم ثانویه  $V_2$  منبسط می‌شود. آنتروپی گاز در طی این فرایند برابر است با:

$$(s_2 - s_1)_T = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2) \quad (s_2 - s_1)_T = RT \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \quad (1)$$

$$(s_2 - s_1)_T = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4) \quad (s_2 - s_1)_T = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b} \quad (3)$$

حل: از معادله (۸-۲۲) خواهیم داشت:

$$ds = C_v \frac{dT}{T} + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV$$

با توجه به هم‌دما بودن فرایند خواهیم داشت:

$$ds = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dV \text{ و } \left( P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right)$$

$$\Delta s = \int \frac{R}{V-b} dV \rightarrow \Delta s = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

گزینه ۳ صحیح است.

مثال: گازی از معادله حالت واندروالس پیروی می‌کند. این گاز در طی فرایند هم‌دما از شرایط اولیه  $(P_1, V_1)$  تا شرایط ثانویه

$(P_2, V_2)$  منبسط می‌شود. تغییر آنتالپی گاز در طی فرایند هم‌دما برابر است با:

$$a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (۲) \quad (P_2 V_2 - P_1 V_1) + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۱)$$

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 \quad (۴) \quad (P_2 V_2 - P_1 V_1) + a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \quad (۳)$$

حل: با استفاده از معادله (۸-۱۹) خواهیم داشت:

$$(H_2 - H_1)_T = \int_{P_1}^{P_2} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

از طرف دیگر:

محاسبه  $(H_2 - H_1)_T$  از رابطه بالا ممکن نیست. لذا از رابطه (۸-۲۰) چنین می‌نویسیم:

$$(U_2 - U_1)_T = \int_{V_1}^{V_2} \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dV \quad (۸-۳۲)$$

از معادله واندروالس داریم:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V-b}$$

با جایگزین کردن این رابطه در معادله (۸-۳۲) خواهیم داشت:

$$(U_2 - U_1)_T = \int_{V_1}^{V_2} \left[ \frac{RT}{V-b} - \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) \right] dV$$

$$(U_2 - U_1)_T = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

$$(H_2 - H_1)_T = (U_2 - U_1)_T + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

اما می‌دانیم:

$$(H_2 - H_1)_T = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$(H_2 - H_1)_T = a \left( \frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) + (P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

و در نهایت:

گزینه ۳ صحیح است.

مثال ۴) فشار وارد بر یک مکعب آهنی به جرم 100kg را در طی فرایند بازگشت پذیر از فشار 0.1 تا 100MPa افزایش می دهیم ولی درجه حرارت در 25°C ثابت نگه داشته می شود. کل کار انجام شده بر روی مکعب آهنی بر حسب ژول برابر است با:

$$\beta = 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} = \text{ضریب انبساط حجمی}$$

$$k = 8 \times 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{N}} = \text{ضریب تراکم پذیری هم دما}$$

$$v = 0.00011 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = \text{حجم مخصوص}$$

4400 (۴)

440 (۳)

44 (۲)

4.4 (۱)

حل: گزینه ۴ صحیح می باشد.

کار انجام شده در طی فرایند بازگشت پذیر برابر است با:

$$w = \int P dv$$

$$k = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \rightarrow dv = -kv dP$$

بنابراین، خواهیم داشت:

$$w = -\int_{P_1}^{P_2} P kv dP$$

چون  $v$  و  $k$  اساساً ثابت باقی می ماند، می توان به آسانی انتگرال گیری کرد:

$$w = -\frac{vk}{2} (P_2^2 - P_1^2)$$

$$w = -\frac{1.1 \times 10^{-4} \times 8 \times 10^{-11}}{2} (100^2 - 0.1^2) \times 10^{12}$$

$$w = -44 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \rightarrow W_{\text{tot}} = -4400 \text{ J}$$

## روابط براساس خواص باقیمانده

برای هر خاصیت  $M$ ، خاصیت باقیمانده  $M^R$  چنین تعریف می شود:

$$M^R = M - M^{ig} \quad (۸-۳۳)$$

که  $M$  مقدار مولی هر خاصیت ترمودینامیکی غیرمترکز (مثل  $S, U, V$  و ...) و  $M^{ig}$  مقدار همین خاصیت در حالت گاز آرمانی است. با توجه به این که ارزیابی خواص در حالت گاز آرمانی به آسانی انجام می پذیرد، با به دست آوردن  $M^R$  می توان خاصیت  $M$  را به راحتی محاسبه کرد. برای به دست آوردن روابط برای توابع مختلف از انرژی آزاد گیبس استفاده می شود. چون متغیرهای ویژه  $G$  دما و فشار هستند، این تابع کاربرد زیادی دارد و نشان می دهیم که بقیه توابع را با داشتن رابطه  $G = g(T, P)$  می توان به راحتی حساب کرد. ابتدا معادله (۸-۷) را به صورت بی بعد در می آوریم:

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

برای  $G^R$  نیز همین شکل از رابطه به دست می آید.

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



از این رو خواهیم داشت:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} \quad (T \text{ ثابت}) \quad (۸-۳۴)$$

که حد پایین صفر در انتگرال نشان گر حالت گاز آرمانی در فشار صفر است.

از روابط فوق برای محاسبه  $H^R$  و  $S^R$  روابطی براساس ضریب تراکم پذیری ( $Z$ ) به دست می آید.

علاوه بر این از روابط تعمیم یافته ( $Z = Z^0 + \omega Z^1$ ) نیز برای ارزیابی  $Z$  و در نتیجه  $S$  و  $H$  استفاده می گردد. با داشتن خواص باقیمانده مقدار واقعی هر خاصیت از رابطه  $M = M^R + M^{ig}$  محاسبه می شود.

**نکته ۱:** خواص باقیمانده اغلب برای گازها استفاده می شوند، ولی برای مایعات نیز معتبرند.

**نکته ۲:** برای گازها خواص باقیمانده در مقایسه با مقدار آن، عموماً خیلی کوچک تر هستند. اما در مورد مایعات چون خواص باقیمانده شامل تغییر خاصیت در تبخیر نیز می باشند مقادیر بزرگ تری دارند.

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هشتم»

۱ - کدام یک از عبارات زیر به طور کامل درست است؟

- (۱) برای گازهای کامل و مایعات تراکم‌ناپذیر آنتالپی مستقل از فشار است.  
 (۲) برای گازهای کامل آنتالپی و برای مایعات تراکم‌ناپذیر آنتروپی مستقل از فشار است.  
 (۳) برای گازهای کامل و مایعات تراکم‌ناپذیر انرژی داخلی و آنتروپی مستقل از فشار است.  
 (۴) برای مایعات تراکم‌ناپذیر انرژی داخلی و برای گازهای کامل آنتروپی، انرژی داخلی و آنتالپی، مستقل از فشار است.

۲ - کدام یک از فرمول‌های زیر جزو روابط ماکسول (Maxwell) به شمار می‌آید؟

$$C_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \quad (۱) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \quad (۴) \quad \text{هیچ کدام}$$

۳ - کدام تساوی زیر صحیح است؟

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (۱) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \quad (۴)$$

۴ - در فشار ۲ بار دمای آب اشباع 393.4 کلوین و آنتروپی ویژه آب مایع اشباع برابر با  $1.53 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  می‌باشد. در فشار 3 بار دمای

اشباع آب 406.7 درجه کلوین و آنتروپی ویژه آب مایع اشباع  $1.672 \frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  می‌باشد. گرمای ویژه متوسط آب مایع اشباع را برای

حالتی که از فشار 2 به فشار 3 بار گرم می‌شود برحسب  $\frac{\text{kJ}}{\text{kg.K}}$  حساب کنید.

$$4.245 \quad (۱) \quad 4.271 \quad (۲) \quad 1.987 \quad (۳) \quad 2.341 \quad (۴)$$

۵ - با توجه به رابطه  $dG = Vdp - SdT$  کدام یک از عبارات زیر، با  $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  برابر است؟

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_s \quad (۱) \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad (۲) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial v}\right)_T \quad (۳) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_H \quad (۴)$$

۶ - یک مول گاز ایده‌ال در درجه حرارت ثابت  $27^\circ\text{C}$  به صورت برگشت پذیر از فشار 10 بار به فشار یک بار منبسط شده است.

تغییر انرژی هلمولتز فرایند مذکور چند  $\text{J.mole}^{-1}$  است؟ ( $R = 8.314 \text{ J.mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$$-5746 \quad (۱) \quad -6016 \quad (۲) \quad 5746 \quad (۳) \quad 6016 \quad (۴)$$

۷ - کدام یک از عبارات زیر صحیح نمی‌باشد؟

$$\frac{C_p}{C_v} > 1 \quad (۱) \quad \text{در جامدات و مایعات } C_p \text{ و } C_v \text{ تقریباً با هم برابرند.} \quad (۲)$$

$$\text{در صفر مطلق، } C_p \text{ و } C_v \text{ با هم برابر می‌شوند.} \quad (۳) \quad C_p - C_v \text{ همواره مقداری مثبت است.} \quad (۴)$$

۸ - گاز واندروالس با حجم مولی  $V_1$  و درجه حرارت  $T_1$  در یک پیستون به صورت آدیاباتیک متراکم شده و حجم آن به  $V_2$  و درجه حرارت آن به  $T_2$  رسیده است. اگر گرمای ویژه گاز  $C_v$  باشد، کار انجام شده کدام است؟ (پارامتر معادله حالت  $a =$ )

$$C_v(T_2 - T_1) \quad (۲) \quad a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۱) \quad C_v(T_2 - T_1) + a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) \quad (۳) \quad \text{هیچ کدام} \quad (۴)$$

۹ - یک گاز حقیقی از معادله حالت  $P(v-b) = RT$  تبعیت می کند که  $b$  یک ثابت است. تغییرات آنتالپی در دمای ثابت بین  $P_1$  و  $P_2$  برابر است با:

$$RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (۲) \quad \text{صفر} \quad (۳) \quad b(P_2 - P_1) \quad (۴) \quad \frac{R}{b} T(P_2 - P_1) \quad (۱)$$

۱۰ - کدام یک از روابط زیر رابطه بین  $C_p$  و  $C_v$  می باشد؟

$$C_p - C_v = \frac{k}{\beta} T v \quad (۴) \quad C_p - C_v = \frac{\beta^2}{k} T v \quad (۳) \quad C_p - C_v = \frac{k}{\beta} T v \quad (۲) \quad C_p - C_v = \frac{k^2}{\beta} T v \quad (۱)$$

۱۱ - معادله معروف کلازیوس - کلاپیرون کدام است؟

$$\frac{dp^{sat}}{dT} = \frac{-h_{fg}}{R} \quad (۴) \quad \frac{d \ln p^{sat}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-h_{fg}}{R} \quad (۳) \quad \frac{d \ln p^{sat}}{dT} = \frac{-h_{fg}}{R} \quad (۲) \quad \frac{dP}{dT} = \frac{H^{vap}}{TV^{vap}} \quad (۱)$$

۱۲ - برای یک سیال تراکمناپذیر کدام یک از توابع ترمودینامیکی زیر تابع فشار است؟

$$\text{انرژی داخلی} \quad (۱) \quad \text{آنتروپی} \quad (۲) \quad \text{آنتالپی} \quad (۳) \quad \text{حجم مخصوص} \quad (۴)$$

۱۳ - در مورد رابطه  $du = Tds - PdV$  کدام یک صادق است؟

- (۱) نتیجه ترکیب قانون اول و دوم است و فقط برای تحولهای ریورسیبل صادق است.  
 (۲) این رابطه، فقط از قانون دوم به دست می آید و برای انواع تحولها صادق است.  
 (۳) این رابطه، نتیجه ترکیب قانون اول و دوم است و برای تحولهای غیر ریورسیبل هم صادق است.  
 (۴) هیچ کدام

(مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

۱۴ - با توجه به تعریف  $C_p$  و  $C_v$  کدام رابطه صحیح است؟

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P \quad (۲) \quad C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (۱)$$

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (۴) \quad C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (۳)$$

## « پاسخ تست‌های طبقه‌بندی شده فصل هشتم »

۱ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

از معادلات (۸-۲۸) مشخص است که گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$dH = TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta v = 0$$

برای مایعات تراکم‌ناپذیر:

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

لذا برای مایعات تراکم‌ناپذیر:

$$1.672 - 1.53 = C \ln \frac{406.7}{393.4} \rightarrow C = 4.271 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$$

۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$dG = VdP - SdT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$dA = -PdV - SdT \xrightarrow{T=\text{cte}} dA = -PdV$$

روش اول:

$$\Delta A = -\int PdV = +\int \frac{RT}{P} dP \rightarrow \Delta A = +RT \ln \frac{P_2}{P_1} = -5746 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$A = U - TS \rightarrow \Delta A = \Delta U - T\Delta S - S\Delta T \xrightarrow{T=\text{cte}}$$

روش دوم:

$$\Delta A = -T\Delta S \quad \text{و} \quad \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta A = +RT \ln \frac{P_2}{P_1} = -5746 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

۷ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\Delta U = Q - W \xrightarrow{Q=0} \Delta U = -\Delta U$$

۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\Delta U = \int C_v dT + \int \left[ T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1) + \int \frac{a}{V^2} dV \rightarrow \Delta U = C_v (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

$$W = -\Delta U = a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) - C_v (T_2 - T_1)$$

کار انجام شده توسط سیستم:

$$\text{کار انجام شده روی سیستم} = -W = C_v (T_2 - T_1) - a \left( \frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

از معادله (۸-۱۹) می توان نوشت:

$$dh_T = \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP, \quad V = \frac{RT}{P} + b$$

$$\Delta h = \int_{P_1}^{P_2} \left( \frac{RT}{P} + b - \frac{RT}{P} \right) dP \rightarrow \Delta h = b(P_2 - P_1)$$

۱۰ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (1)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad k = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

با جایگذاری روابط (۲) در (۱) خواهیم داشت:

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 TV}{k}$$

۱۱ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

از رابطه (۸-۱۳) معادله کلایزیوس - کلاپیرون را می توان به شکل زیر نوشت:

$$\frac{d \ln P^{sat}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta h_{fg}}{R}$$

۱۲ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

۱۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

رابطه  $du = Tds - PdV$  از ترکیب قانون اول و دوم برای فرایندهای ریورسیبل به دست آمده است. ولی چون تمام پارامترهای داخل معادله  $(s, v, u)$  توابع نقطه ای هستند این معادله برای فرایندهای برگشتناپذیر (غیر ریورسیبل) هم صادق است.

۱۴ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

بر طبق تعریف داریم:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left[ \frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right]_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial (PV)}{\partial T} \right)_P$$

$$\Rightarrow C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p - C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

## فصل نهم

### خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن

بسیاری از کاربردهای ترمودینامیک در مورد فرایندهایی است که شامل مخلوط‌های چند جزئی گازی یا مایع هستند، از آنجا که ترکیب چنین سیستمی غالباً در اثر انتقال جرم یا واکنش شیمیایی تغییر می‌کند، در توضیح ترمودینامیکی سیستم باید اثر ترکیب اجزا را روی خواص آن در نظر گرفت. در این فصل خواص ترمودینامیکی مخلوط‌های همگن بررسی می‌شود.

#### رابطه خواص، برای سیستم‌های با ترکیب متغیر

برای یک سیستم در فصل ۸ مشاهده شد که:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

اگر با یک سیستم باز تک فاز که ماده را با محیطش مبادله می‌نماید، سروکار داشته باشیم، باید اثر ترکیب اجزای مختلف را در رابطه خاصیت اعمال نماییم و در نتیجه:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (9-1)$$

زیروند  $n_j$  در جمله آخر، نشان می‌دهد که تعداد مول همه اجزای به استثنای  $i$  ثابت نگه داشته می‌شود. در ترم آخر معادله هر جمله  $\sum$  پتانسیل شیمیایی برای یک جزء است. پتانسیل شیمیایی جزء  $i$  چنین تعریف می‌شود:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (9-2)$$

و با استفاده از آن، معادله قبلی نیز چنین نوشته می‌شود:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu_i dn_i \quad (9-3)$$

برای توابع دیگر ترمودینامیکی نیز، رابطه‌های مشابهی به دست می‌آیند.

این معادلات کلی هستند و در مورد تغییرات بین حالات تعادلی هر سیستم سیال همگن، اعم از باز یا بسته به کار می‌روند. از مقایسه این روابط خواهیم داشت:

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS, nV, n_j} = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS, P, n_j} = \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV, T, n_j} = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (9-4)$$

### خواص جزئی مولی

برای جزء  $i$  در یک محلول، خاصیت جزئی مولی ( $\bar{M}_i$ ) به شرح زیر تعریف می‌شود:

$$\bar{M}_i = \left[ \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} \quad (9-5)$$

که در آن  $M$  نشانگر مقدار مولی هر خاصیت غیرمتمركز (Extensive) ترمودینامیکی برای محلول مورد نظر است. این معادله در واقع نحوه توزیع یک خاصیت محلول را در میان اجزای آن تعریف می‌کند.

**نکته ۱:** تعریف خاصیت جزئی مولی تنها برای خواص غیرمتمركزی به کار می‌رود که می‌توان آن‌ها را به صورت مولی نوشت و در مورد خواصی مثل  $T$  و  $P$  تعریف فوق به کار نمی‌رود.

به طور تجربی مشاهده شده است که توابع ترمودینامیکی مشخصی از جمله  $V^*$ ،  $H^*$  و غیره، تابع همگن درجه اول از تعداد مولهای اجزای تشکیل دهنده هستند، بدین معنی که:

$$M^* = (an_1, an_2, \dots) = aM^*(n_1, n_2, \dots) \quad (9-6)$$

برای چنین توابعی قضیه اولر به شرح زیر صادق خواهد بود:

$$nM = \sum (n_i \bar{M}_i) \quad (9-7)$$

از تقسیم طرفین رابطه بالا بر  $n$ ، شکل دیگر آن به دست می‌آید:

$$M = \sum (x_i \bar{M}_i) \quad (9-8)$$

معادله فوق بیان می‌کند که خاصیت محلول برابر است با متوسط خواص جزئی مولی اجزای به نسبت به اجزای مولی هر جزء در محلول.

**نکته:** برای یک ماده خالص  $\bar{M}_i$  برابر با  $M_i$  (خاصیت مولی  $i$  خالص) است.

**تمرین** در ترمودینامیک محلول‌ها سه نوع خاصیت به کار می‌روند که توسط نمادهای زیر نشان داده می‌شوند:

$M$  مقدار  $M$  برای یک مول محلول

$\bar{M}_i$  مقدار  $M$  برای یک مول جزء  $i$  در داخل محلول

$M_i$  مقدار  $M$  برای یک مول جزء  $i$  به حالت خالص

**مثال ۱)** اگر  $M$  خاصیت ترمودینامیکی یک سیستم و  $m$  خاصیت مولی سیستم باشد، کدامیک از عبارات زیر برای خواص جزئی مولی

صحیح می‌باشد؟

(۲)  $M = \sum_{i=1}^N n_i \bar{M}_i$  (توجه: تعداد مولهای  $n_i = i$ )

(۱)  $\bar{m}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$

(۴) هر سه جواب بالا

(۳)  $m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{m}_i$  (توجه: کسر مولی  $x_i = i$ )

حل: با توجه به این که در سوال،  $M$  به عنوان خاصیت کل ( $M = nm$ ) تعریف شده است، گزینه ۴ صحیح است. با توجه به تعریف خاصیت جزیی مولی، ثابت می‌شود برای هر معادله که خواص مولی ترمودینامیکی یک محلول با ترکیب ثابت را به یکدیگر مرتبط می‌کند، یک معادله متناظر وجود دارد که خواص جزیی مولی هر جزء  $i$  در محلول را به یکدیگر مربوط می‌کند. مثلاً:

$$\bar{C}_{v,i} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{v,x} \quad \text{یا} \quad \bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$$

یک رابطه مهم دیگر معادله گیبس-دوهم است که در حالت کلی برای یک فاز همگن چنین نوشته می‌شود:

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (9-9)$$

$$\text{if } T, P = \text{const} \Rightarrow \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (9-10)$$

معادله بسیار مهمی که برای محاسبه  $\bar{M}_i$  از مقادیر داده شده  $M$  و جزءهای مولی کاربرد دارد، چنین است:

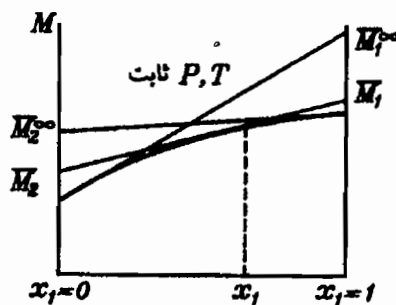
$$\bar{M}_i = M - \sum_{k \neq i} \left[ x_k \left( \frac{\partial M}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_{j \neq i,k}} \right] \quad (9-11)$$

برای حالت خاص در مورد یک محلول دو جزیی، معادله فوق به شکل زیر درمی‌آید:

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1} \quad (9-12)$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \quad (9-13)$$

اگر نمودار  $M - x_1$  را مطابق شکل (۹-۱) داشته باشیم، در هر مقدار خاص  $x_1$  محل تلاقی خط مماس در این نقطه با دو محدوده  $x_1 = 0$  و  $x_1 = 1$  به ترتیب  $\bar{M}_2$  و  $\bar{M}_1$  را می‌دهد. علاوه بر این، خط مماس بر منحنی در نقطه  $x_1 = 0$  مقدار  $\bar{M}_1^\infty$  (خاصیت جزیی مولی جسم ۱ هنگامی که بی نهایت رقیق باشد) را خواهد داد. خط مماس در  $x_1 = 1$  نیز مقدار  $\bar{M}_2^\infty$  را به دست می‌دهد.



شکل (۹-۱): نمودار رابطه خاصیت با جزء مولی

### محلول ایده‌آل

در این محلول‌ها حجم جزیی مولی هر جزء در محلول برابر حجم مولی آن جزء در حالت خالص، در دما و فشار یکسان است. به عبارت دیگر:

$$\bar{V}_i = \left[ \frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = V_i \quad (9-14)^*$$

توجه: معادلاتی که فقط در مورد محلول‌های آرمانی به کار می‌روند با یک علامت ستاره (\*) مشخص شده‌اند.



تعریف یک محلول آرمانی معادلات زیر را نتیجه می‌دهد:

$$nV = \sum n_i V_i \quad (9-15) *$$

$$V = \sum x_i v_i \quad (9-16) *$$

همچنین برای یک محلول آرمانی ثابت می‌شود که:  $\bar{H}_i = H_i$  و  $\bar{U}_i = U_i$ ، اما در مورد آنتروپی و انرژی آزاد گیبس معادلات مشابهی صادق نمی‌باشد.

نکته ۱: محلول آرمانی، برای بیان بسیاری از سیستم‌ها ناکافی می‌باشد و فقط به عنوان یک حالت خاص به طور تقریبی برای برخی از سیستم‌ها معتبر است. اهمیت اصلی این محلول‌ها به این دلیل است که به عنوان حالتی مرجع برای مقایسه محلول‌های حقیقی با آن‌ها مطرح هستند.

نکته ۲: برای محاسبه خواص ترمودینامیکی مقداری یک محلول آرمانی هیچ‌گونه اطلاعاتی درباره خواص مخلوط مورد نیاز نیست و تنها با استفاده از اطلاعات مربوط به ترکیب مخلوط و خواص مولی اجزای خالص، می‌توان خواص محلول آرمانی را محاسبه نمود.

نکته ۳: مخلوطی از گازهای آرمانی، تشکیل یک محلول آرمانی می‌دهند و این مخلوط حتی محدودیت بیشتری از محلول آرمانی دارد. برای یک مخلوط از گازهای آرمانی داریم:  $V_i = \bar{V}_i = \frac{RT}{P}$  یعنی حجم مولی تمام اجزا با همدیگر برابر هستند و کل مخلوط، همانند یک گاز آرمانی خالص عمل می‌نماید.

### فوگاسیته و ضریب فوگاسیته

دو تابع کمکی که دارای کاربردهای ویژه‌ای در ترمودینامیک محلول‌ها می‌باشند، عبارتند از: فوگاسیته ( $f$ ) و ضریب فوگاسیته ( $\phi$ ). فوگاسیته اساساً یک شبه فشار است. وقتی که فوگاسیته جانشین فشار می‌شود، می‌توان از همان معادلاتی که برای گازهای ایده‌ال به کار می‌روند، برای گازهای حقیقی استفاده کرد، مفهوم فوگاسیته به شرح زیر معرفی می‌شود. رابطه

$$dG = -SdT + VdP$$

را در نظر بگیرید. در درجه حرارت ثابت داریم:

$$dG = VdP \quad (9-17)$$

برای یک گاز ایده‌ال معادله اخیر را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$dG = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (9-18)$$

برای گاز حقیقی با معادله حالت  $PV = ZRT$ ، معادله به شکل زیر خواهد بود:

$$dG = ZRT \frac{dP}{P} = ZRT d \ln P \quad (9-19)$$

فوگاسیته  $f$ ، به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$dG = RT d \ln f \quad (9-20)$$

با این شرط که:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1 \quad (9-21)$$

بنابراین، وقتی  $f \rightarrow 0, P \rightarrow 0$ .

برای ضریب فوگاسیته از معادلات (۹-۱۷) و (۹-۱۹) و (۹-۲۰) خواهیم داشت:

$$dG = VdP = ZRT \frac{dP}{P} = RTd \ln f \quad (9-22)$$

بنابراین:

$$Zd \ln P = d \ln f \rightarrow (Z-1)d \ln P = d \ln \frac{f}{P}$$

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \phi = \int_0^P \frac{(Z-1)}{P} dP \quad (9-23)$$

$$\phi = e^{\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP} \quad (9-24)$$

و در نتیجه فوگاسیته یک ماده را می‌توان از رابطه زیر نیز به دست آورد:

$$f = Pe^{\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP} \quad (9-25)$$

برای جسم خالص، محلول و جزء  $i$  در محلول تعریف فوگاسیته و ضریب فوگاسیته به شرح زیر است:

$$\text{جسم خالص} \Rightarrow \begin{cases} dG_i = RTd \ln f_i & (\text{ثابت } T) \\ \lim_{P \rightarrow 0} (f_i / P) = 1 \\ \phi_i = \frac{f_i}{P} \end{cases} \quad (9-26)$$

$$\text{محلول} \Rightarrow \begin{cases} dG = RTd \ln f & (\text{ثابت } T) \\ \lim_{P \rightarrow 0} (f / P) = 1 \\ \phi = f / P \end{cases} \quad (9-27)$$

$$\text{جزء } i \text{ در محلول} \Rightarrow \begin{cases} d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i & (\text{ثابت } T) \\ \lim_{P \rightarrow 0} (\hat{f}_i / x_i P) = 1 \\ \hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \end{cases} \quad (9-28)$$

فوگاسیته و ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در محلول با  $\hat{f}_i$  و  $\hat{\phi}_i$  نشان داده شده‌اند.

نکته ۱: فوگاسیته و ضریب فوگاسیته محلول  $(\phi, f)$ ، خاصیت‌های متمرکز (Intensive) هستند، با این حال، با توجه به نحوه تعریف‌شان، متغیرهای غیرمتمرکز (Extensive) مربوط به آن‌ها، به جای  $nf$  و  $n\phi$  به صورت  $n \ln f$  و  $n \ln \phi$  می‌باشند.

نکته ۲:  $\hat{f}_i$  و  $\hat{\phi}_i$  به عنوان یک خاصیت جزئی مولی به  $f$  و  $\phi$  مربوط نمی‌شود.

نکته ۳:  $\ln \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right)$  خاصیت جزئی مولی برای  $\ln f$  است و  $\ln \hat{\phi}_i$  نیز به عنوان یک خاصیت جزئی مولی برای  $\ln \phi$  می‌باشد، با توجه

به این‌که گازها، هنگامی که  $P \rightarrow 0$  همانند گازهای آرمانی رفتار می‌کنند، در مورد گاز آرمانی فوگاسیته برای سیستم‌های

مختلف چنین محاسبه می‌شود:

$$f_i = P \quad (\text{گاز آرمانی خالص})$$

$$f = P \quad (\text{مخلوط گازهای آرمانی})$$

$$\hat{f}_i = x_i P = P_i \quad (\text{جزء } i \text{ در مخلوط گازهای آرمانی})$$

نکته: حاصل ضرب  $x_i P$  به نام فشار جزئی ( $P_i$ ) خوانده می‌شود. برای مخلوط گازهای آرمانی فشار جزئی برابر فشار جزئی خالص (در  $T$  و  $V$  مخلوط) است. اما برای گازهای حقیقی فشار جزئی مفهوم فیزیکی ندارد. ارتباط فوگاسیته با سایر خواص به آسانی مشخص می‌شود مثلاً برای یک ماده خالص  $i$  خواهیم داشت:

$$dG_i = V_i dP \quad (T \text{ ثابت}) \quad (9-29)$$

جای گذاری در (۹-۲۶) نتیجه می‌دهد:

$$RT d \ln f_i = V_i dP \quad (T \text{ ثابت}) \quad (9-30)$$

مثال ۲) ضریب فوگاسیته یک گاز حقیقی:

(۱) همواره کوچک‌تر از واحد است.

(۲) همواره بزرگ‌تر از واحد است.

(۳) ممکن است کوچک‌تر یا بزرگ‌تر از واحد باشد.

(۴) مستقل از نوع گاز بوده و فقط تابع فشار آن گاز است.

حل: با توجه به رابطه (۹-۳۰) فوگاسیته یک گاز حقیقی تابع خواص ( $PVT$ ) آن بوده و بسته به مقادیر مختلف این خواص ممکن است، بزرگ‌تر یا کوچک‌تر از یک باشد. بنابراین گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

مثال ۳) فوگاسیته گازی که از معادله حالت  $P(v-b) = RT$  پیروی می‌کند، با کدام رابطه داده می‌شود؟

$$f = Pe^{\frac{P}{RTb}} \quad (۴) \quad f = Pe^{\frac{bP}{RT}} \quad (۳) \quad f = Pe^{\frac{bP}{RT}} \quad (۲) \quad f = Pe^{\frac{bP}{T}} \quad (۱)$$

$$P(v-b) = RT \rightarrow v = b + \frac{RT}{P} \rightarrow Z = 1 + \frac{bP}{RT} \quad \text{حل:}$$

از رابطه (۹-۲۵) می‌توان نوشت:

$$f = Pe^{\int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP}$$

$$f = Pe^{\int_0^P \left( \frac{b}{RT} \right) dP} \rightarrow f = Pe^{\frac{bP}{RT}}$$

بنابراین، گزینه ۲ صحیح می‌باشد. (از نظریه‌ی نیز مشخص است که جواب ۲ صحیح است زیرا آرگومان تابع نمایی باید بی‌بعد باشد). برای یک ماده خالص در عمل تبخیر (که در  $T$  و  $P$  ثابت صورت می‌گیرد)، انرژی آزادگیس و در نتیجه فوگاسیته ثابت خواهند بود. به عبارت دیگر  $f_i^v = f_i^l = f_i^{sat}$ . این برابری، اهمیت فوگاسیته در تعادل فازی را نشان می‌دهد. هم‌چنین هنگامی که  $P \rightarrow 0$ ، برای یک گاز،  $V$  به سمت بی‌نهایت می‌رود و از معادله (۹-۲۹) دیده می‌شود که در این حالت  $G \rightarrow \infty$  در حالی که طبق تعریف فوگاسیته، هنگامی که  $P \rightarrow 0$ ، مقدار فوگاسیته برابر فشار می‌گردد. ماهیت محدود فوگاسیته دلیل عمده برتری آن بر انرژی آزادگیس در بسیاری از کاربردها می‌باشد.

### محاسبه فوگاسیته اجسام خالص

این کار با استفاده از معادلات (۹-۲۹) و (۹-۳۰) انجام می‌شود، که می‌تواند برای مایعات به روش زیر صورت گیرد:

$$RT d \ln f_i = dG_i = V_i dP \Rightarrow \int_{f_i}^{f_i^sat} d \ln f_i = \frac{1}{RT} \int_{P_i}^P V_i dP \quad (T \text{ ثابت}) \quad (9-31)$$

برای حالت خاص در مورد مایعات، انتگرال‌گیری از حالت اشباع در دمای  $(P^* = P_i^{sat}) T$  تا حالت مایع متراکم انجام می‌شود. اگر حجم مایع را نسبت به فشار ثابت بگیریم، خواهیم داشت:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{sat}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{sat}}^P V_i dP \quad V_i = \text{Const} \Rightarrow f_i = f_i^{sat} \exp \left[ \frac{V_i (P - P_i^{sat})}{RT} \right] \quad (T \text{ ثابت}) \quad (9-32)$$

قسمت نمایی رابطه فوق را ضریب پوینتینگ می‌نامند، که مقدار آن جز در فشارهای بالا نزدیک به یک است. اگر از این جمله صرف‌نظر کنیم، داریم:

$$f_i = f_i^{sat} = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \quad (9-33)$$

در بعضی موارد تقریب بیش‌تری زده شده و فوگاسیته مایع اشباع را برابر فشار اشباع در همان دما فرض می‌کنیم.

## فوگاسیته در محلول‌ها

برای جزء  $i$  در یک محلول، با توجه به این که  $\bar{Z}_i = \frac{P\bar{V}_i}{RT}$ ، خواهیم داشت:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad (x \text{ و } T \text{ ثابت}) \quad (9-34)$$

$$\ln \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i} = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} = \frac{1}{RT} \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \quad (9-35)$$

برای محلول آرمانی ( $\bar{V}_i = V_i$ ) از معادله فوق داریم:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i \quad (9-36)$$

معادله فوق یک رابطه ساده خطی برای فوگاسیته پیشنهاد می‌نماید، که تنها برای محلول‌های آرمانی صادق است. یک مدل جامع‌تر بر مبنای حالت استاندارد قرار دارد، که توسط رابطه زیر داده می‌شود:

$$\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^0 \quad (9-37)$$

که در آن ضریب تناسب  $f_i^0$ ، فوگاسیته حالت استاندارد جزء  $i$  نامیده می‌شود. حالت استاندارد به کار رفته در ترمودینامیک محلول‌ها برای جزء  $i$  عبارت است از حالت جسم خالص  $i$  به صورت حقیقی یا مجازی در  $T$  و  $P$  محلول. حالت استاندارد انتخاب شده باید ساده باشد و علاوه بر این، تقریبی از رفتار محلول حقیقی را در شرایطی خاص ارائه کند. از این جهت دو انتخاب مفید برای  $f_i^0$  وجود دارد:

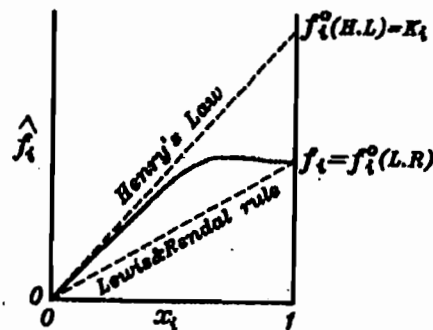
### الف) قانون لوییس رندال (L.R.)

$$x_i \rightarrow 1 : f_i^0 = f_i \Rightarrow \hat{f}_i = x_i f_i \quad (9-38)$$

همان‌طور که شکل (۲-۹) نیز نشان می‌دهد، قانون لوییس رندال در غلظت‌های بالا تقریب خوبی از رفتار محلول حقیقی می‌باشد. بیان دقیق این قانون به شکل زیر است:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = f_i$$

طبق این قانون فوگاسیته حالت استاندارد ( $f_i^0$ )، برابر است با فوگاسیته جزء  $i$  خالص به شکل حقیقی آن در همان  $T$  و  $P$  محلول و در همان حالت فیزیکی (مثلاً مایع یا گاز) که محلول در آن واقع است.



شکل (۹-۲): نمودار فوگاسیته با  $x_i$

### (ب) قانون هنری (H.L.)

$$x_i \rightarrow 0 : f_i^0 = k_i \Rightarrow \hat{f}_i = x_i k_i$$

(۹-۳۹)

که بیان دقیق آن به این شکل است:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = k_i$$

در معادله فوق  $k_i$ ، ثابت هنری نامیده می‌شود و برابر فوگاسیته ۱ خالص در یک حالت مجازی و در P و T محلول است. حالت استاندارد بر مبنای قانون هنری، غالباً برای اجزایی در محلول‌های مایع به کار می‌رود، که حلالیت آن‌ها محدود است و در دما و فشار محلول به صورت مایعات خالص پایدار موجود نیستند، مثلاً برای گازها یا جامدات حل شده در مایعات. قانون هنری همچنین تقریب خوبی از رفتار محلول‌های حقیقی در غلظت‌های بسیار پایین است.

نکته ۱: در یک محلول دو جزئی، اگر در گستره‌ای از ترکیب قانون لوییس برای جزء ۱ صادق باشد، در این گستره ترکیب قانون هنری برای جزء دوم صادق خواهد بود. یعنی، هرگاه  $\hat{f}_2 = x_2 k_2$  باشد  $\hat{f}_1 = x_1 f_1$  است. عکس این قضیه نیز صحیح می‌باشد.

نکته ۲: حالت استاندارد، تابعی از دما و فشار است و در مورد قانون هنری، حالت استاندارد ( $f_i^0 = k_i$ ) علاوه بر P و T به ماهیت محلول نیز بستگی دارد.

نکته ۳: برای یک گاز آرمانی داریم:  $\hat{\phi}_i = 1$  اما برای محلول آرمانی  $\hat{\phi}_i = \phi_i = \frac{f_i}{P}$

مثال ۴) برای یک سیستم دو جزئی در دما و فشار معین، برای جزء ۲ داریم:

$$\hat{f}_2 = 4x_2^3 + x_2^2 - x_1 + 1$$

ثابت هنری برای این جزء کدام است؟

۴) صفر

۳) ۱

۲) ۴

۱) ۵

$$\hat{f}_2 = 4x_2^3 + x_2^2 + x_2$$

حل:

$$k_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{4x_2^3 + x_2^2 + x_2}{x_2} = 1$$

گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

## تغییرات خاصیت در اثر اختلاط

اگر  $M$  یک خاصیت ترمودینامیکی محلول باشد، تغییر این خاصیت در اثر اختلاط ( $\Delta M$ ) چنین بیان می‌شود:

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i^0 \quad (9-40)$$

که در آن  $M_i^0$  خاصیت مولی  $i$  در یک حالت استاندارد مشخص در  $T$  و  $P$  محلول است. تغییر خاصیت در اثر اختلاط تابعی از دما، فشار و ترکیب است. ارتباط  $\Delta M$  با خواص جزئی مولی چنین است:

$$M = \sum x_i \bar{M}_i, \quad \Delta \bar{M}_i = \bar{M}_i - M_i^0 \Rightarrow \Delta M = \sum x_i \Delta \bar{M}_i \quad (9-41)$$

که  $\Delta \bar{M}_i$  معرف تغییر خاصیت جسم  $i$  است. وقتی که یک مول از  $i$  خالص در حالت استاندارد آن، جزئی از یک محلول با ترکیب معین و در همان  $T$  و  $P$  می‌شود. هم‌چنین  $\Delta \bar{M}_i$  نسبت به  $\Delta M$  یک خاصیت جزئی مولی است. یعنی روابط زیر بین آن‌ها برقرار خواهد بود:

$$\Delta \bar{M}_i = \left[ \frac{\partial (n \Delta M)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}, \quad \Delta M = \sum x_i \Delta \bar{M}_i$$

برای انرژی آزاد گیبس، خواهیم داشت:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \Rightarrow \bar{G}_i - G_i^0 = \Delta \bar{G}_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (9-42)$$

که کمیت  $\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}$  را فعالیت (activity) جزء  $i$  در محلول می‌نامند:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \quad (9-43)$$

ترکیب معادلات بالا نتیجه می‌دهد:

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln \hat{a}_i \Rightarrow \frac{\Delta G}{RT} = \sum x_i \ln \hat{a}_i \quad (9-44)$$

معادله فوق نشان می‌دهد که  $\ln \hat{a}_i$  خاصیت جزئی مولی برای  $\frac{\Delta G}{RT}$  می‌باشد یعنی:

$$\ln \hat{a}_i = \left[ \frac{\partial (n \Delta G / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

با استفاده از معادله فوق می‌توان روابط زیر را به‌دست آورد:

$$\frac{P \Delta V}{RT} = \sum \left[ x_i \left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial \ln P} \right)_{T,x} \right] \quad (9-45)$$

$$\frac{\Delta H}{RT} = - \sum \left[ x_i \left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial \ln T} \right)_{P,x} \right] \quad (9-46)$$

$$\frac{\Delta S}{R} = - \sum (x_i \ln \hat{a}_i) - \sum \left[ x_i \left( \frac{\partial \ln \hat{a}_i}{\partial \ln T} \right)_{P,x} \right] \quad (9-47)$$

برای یک محلول آرمانی روابط به شرح زیر ساده می‌شوند:

$$\hat{a}_i^{id} = x_i \quad (9-48) *$$

$$\Delta V^{id} = \Delta H^{id} = 0 \quad (9-49) *$$

$$\frac{\Delta G^{id}}{RT} = \sum x_i \ln x_i \quad (9-50) *$$

$$\frac{\Delta S^{id}}{R} = - \sum x_i \ln x_i \quad (9-51) *$$

نکته ۱: فعالیت (activity) برای یک جزء در مخلوط به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0}$$

در واقع نسبت فوگاسیته یک جزء در مخلوط به فوگاسیته همان جزء در حالت استاندارد برابر فعالیت جزء  $i$  در مخلوط می‌باشد.  
برای یک جزء در مخلوط ایده‌ال:

$$\hat{a}_i = x_i$$

فعالیت یک جزء در مخلوط، همواره کوچک‌تر از یک است. در صورتی که فعالیت یک جزء در مخلوط بزرگ‌تر از یک شود، این مسئله منجر به عدم قابلیت امتزاج خواهد شد.

نکته ۲: برای یک مخلوط آرمانی تغییر حجم، آنتالپی، انرژی داخلی و ظرفیت گرمایی در اثر اختلاط صفر است. اما در حالت کلی در اثر اختلاط انرژی آزاد گیبس کاهش و آنتروپی افزایش می‌یابد. (زیرا اختلاط دو ماده همواره برگشت‌ناپذیر بوده و برای جداسازی آن‌ها مقداری کار نیاز داریم).

مثال ۵) برای یک مخلوط ایده‌ال کدامیک از مشخصه‌های حاصل از اختلاط زیر همواره مثبت است؟

$$\Delta S^M \quad (1) \quad \Delta V^M \quad (2) \quad \Delta G^M \quad (3) \quad \Delta H^M \quad (4) \quad \text{و } 3$$

حل: با توجه به معادلات  $(1-50)$  و  $(1-51)$  داریم  $\Delta G^{id}$  و  $\Delta S^{id}$  پس، گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

## خواص افزونی

یک خاصیت افزونی ( $M^E$ ) چنین تعریف می‌گردد:

$$M^E = M - M^{id}$$

$$\Delta M^E = \Delta M_{mix}^{Real} - \Delta M_{mix}^{id}$$

از آنجایی که  $\Delta U^{id}$ ،  $\Delta H^{id}$ ،  $\Delta C_p^{id}$ ،  $\Delta C_v^{id}$  صفر هستند، برای این توابع خاصیت افزونی برابر با تغییر خاصیت در اثر اختلاط است. مثلاً  $H^E = \Delta H$ . اما برای توابعی چون  $G$  و  $S$  خواص افزونی، کمیت‌های جدید و مفید هستند. مهم‌ترین این خواص، انرژی افزونی آزاد گیبس است:

$$G^E = \Delta G - \Delta G^{id} \Rightarrow \frac{G^E}{RT} = \sum \left( x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i} \right) = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (9-52)$$

که  $\gamma_i$ ، ضریب فعالیت برای جزء  $i$  بوده و چنین تعریف می‌شود:

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i \hat{f}_i^0} = \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{id}} \quad (9-53)$$

ضریب فعالیت یک جزء در محلول به صورت نسبت فوگاسیته واقعی یک جزء به مقدار فوگاسیته آن در محلول ایده‌آل تعریف می‌شود.

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \Rightarrow \ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^{id}}{RT} \Rightarrow \ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (9-54)$$

یعنی  $\ln \gamma_i$  به عنوان یک خاصیت جزئی مولی برای  $\frac{G^E}{RT}$  می‌باشد. در نتیجه:

$$\ln \gamma_i = \left[ \frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (9-55)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (9-56)$$

نکته ۱: برای محلول‌های دوتایی با اجزای مشابه  $G^E$  در دما و فشار ثابت در ساده‌ترین شکل با معادله  $\frac{G^E}{RT} = \beta x_1 x_2$  داده می‌شود. در این حالت از رابطه (۸-۵۶) خواهیم داشت:

$$\ln \gamma_1 = \beta x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \beta x_1^2 \quad (9-57)$$

نکته ۲: برای محلول‌های دوتایی با اجزای مشابه که  $\frac{G^E}{RT} = \beta x_1 x_2$  می‌باشد، مقادیر ثابت هنری برابر است با:

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = f_1 e^\beta \quad (9-58)$$

$$k_2 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_2}{x_2} = f_2 e^\beta \quad (9-59)$$



نکته ۳: برای محاسبه فوگاسیته در مخلوطهای گازی به جای  $G^E$  یا  $\gamma$  از معادلات حالت استفاده می‌شود. در مورد مخلوطها علاوه بر اطلاعات لازم در مورد گازهای خالص، باید چگونگی وابستگی ثابت‌های معادلات حالت به ترکیب را نیز داشته باشیم.

مثال ۶) برای یک مخلوط دو جزئی حجم مخلوط به صورت ریاضی با رابطه  $V = 4x_1 + 5x_2 - x_1x_2$  بیان می‌شود. حجم مولی جزئی

در  $x_1 = 0.4$  برای جزء ۱ برابر است با:

5.08 (۴)

3.64 (۳)

4.36 (۲)

9.88 (۱)

حل: از رابطه (۹-۱۲) می‌توان نوشت:

$$\bar{V}_1 = V + (1 - x_1) \frac{dV}{dx_1}$$

$$V = 4x_1 + 5(1 - x_1) - x_1(1 - x_1) = x_1^2 - 2x_1 + 5$$

$$\bar{V}_1 = (x_1^2 - 2x_1 + 5) + (1 - x_1)(2x_1 - 2) = -x_1^2 + 2x_1 + 3$$

$$\bar{V}_1(x_1 = 0.4) = 3.64$$

گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

## «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل نهم»

۱ - کدام رابطه برای کلیه مخلوط‌های گازی ایده‌ال، A، B، C نادرست است؟

(۱) درصد حجمی = درصد مولی (۲) درصد مولی = درصد وزنی

(۳)  $y_A = n_A / (n_A + n_B + n_C)$  (۴)  $P_{\text{کل}} = P_A + P_B + P_C$

۲ - در مخلوط گازهای حقیقی وقتی در دمای ثابت فشار به سمت صفر می‌رود:

(۱) فوگاسیته هر سازنده به سمت صفر می‌رود.

(۲) فوگاسیته هر سازنده به سمت فشار جزئی آن سازنده در مخلوط میل خواهد کرد.

(۳) فوگاسیته سازنده‌ها با یکدیگر برابر خواهد شد.

(۴) هیچ‌کدام

۳ - ضریب فوگاسیته  $\frac{f}{P}$  گازی که از معادله حالت  $P(v-b) = RT$  پیروی کند با کدام رابطه داده می‌شود؟ (b مقدار ثابت)

(۴)  $\frac{f}{P} = \frac{1}{R} e^{-bT}$

(۳)  $\frac{f}{P} = \frac{1}{P} e^{-\frac{P}{RTb}}$

(۲)  $\frac{f}{P} = e^{\frac{bP}{RT}}$

(۱)  $\frac{f}{P} = e^{-\frac{bP}{T}}$

۴ - در فرایند اختلاط یک محلول ایده‌ال، کدام یک از توابع ترمودینامیکی زیر تغییر می‌کنند؟

(۴) آنتالپی

(۳) حجم مخصوص

(۲) آنترپی

(۱) انرژی داخلی

۵ - در یک مخلوط ۵۰٪ مولی A و ۵۰٪ مولی B، فوگاسیته ماده A به صورت خالص در شرایط مشابه فشار و درجه حرارت مخلوط

( $f_A$ ) برابر 10atm و فوگاسیته ماده A در مخلوط ( $\hat{f}_A$ ) برابر 5atm می‌باشد. اکتیویته ماده A در مخلوط بر اساس قانون

Lewis-Randal کدام یک از مقادیر زیر است؟

(۴) هیچ‌کدام

(۳) 0.4

(۲) 0.6

(۱) 0.5

۶ - گاز غیر کاملی از معادله حالت  $V = \frac{RT}{P} + \frac{a}{T^2}$  تبعیت می‌کند که a یک ضریب ثابت است. معادله ضریب فوگاسیته  $\phi$  این گاز

چیست؟

(۲)  $\phi = \exp(RT^2 / aP)$

(۱)  $\phi = \exp(aP / RT^3)$

(۴)  $\phi = (1/P) \exp(aP / RT^3)$

(۳)  $\phi = P \exp(a / RT^3)$

۷ - معادله زیر برای پتانسیل شیمیایی اضافی (مازاد) مخلوط متان و بوتان در 200K برقرار است:

$$\frac{\mu^E}{RT} = 0.2x_1x_2$$

$x_1$  = کسر مولی متان

$x_2$  = کسر مولی بوتان

لگاریتم ضرایب اکتیویته متان و بوتان در  $x_1 = 0.1$  و 200K عبارتند از:

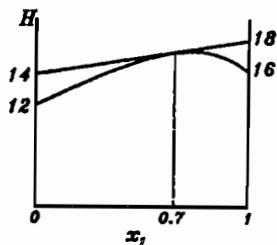
(۴) هیچ‌کدام

(۳) 0.002, 0.162

(۲) 0.25, 0.182

(۱) 0.3, 0.15

۸ - اگر برای یک مخلوط دوجزبی منحنی H-X زیر را داشته باشیم، آنتالپی مخلوط در  $x_1 = 0.7$  چقدر است؟



(۱) 13.2

(۲) 14.8

(۳) 16.8

(۴) 15.2

۹ - دو گاز کامل را که هر دو در فشار 100KPa و دمای محیط ( $20^\circ\text{C}$ ) قرار دارند با حجم‌های برابر با یکدیگر مخلوط می‌کنند.

مقدار کار تلف شده و یا بازگشت‌ناپذیری در این تحول بازای هر مول از مخلوط گاز عبارت است از:

(۱) 560kJ/kgmol (۲) 2535kJ/kgmol (۳) 1685kJ/kgmol (۴) صفر

۱۰ - برای یک مخلوط دوجزبی آنتالپی مخلوط به صورت ریاضی با رابطه  $H = 2x_1 + 5x_2 + 3x_1x_2$  داده می‌شود. برای خواص مولی

جزیی در  $x_1 = 0.3$  مقدار  $\bar{H}_1$  (سمت راست) و  $\bar{H}_2$  (سمت چپ) کدام است؟

(۱) 10.3, 12.4 (۲) 5.3, 3.5 (۳) 3.7, 2.3 (۴) 6.3, 1.7

۱۱ - مخلوط یک کیلوگرم گاز اتان و دو کیلوگرم گاز اکسیژن را به عنوان مخلوطی از گازهای کامل در نظر بگیرید. اگر گرمای ویژه

در فشار ثابت برای گاز اتان و اکسیژن به ترتیب 1.7662 و 0.9216 کیلو ژول بر کیلوگرم درجه کلوین باشد، گرمای ویژه این

مخلوط بر حسب کیلوگرم درجه کلوین برابر است با:

(۱) 1.2031 (۲) 1.3439 (۳) 1.4062 (۴) 0.9908

۱۲ - در یک محلول کامل آنتالپی هر سازنده:

(۱) برابر آنتالپی همان سازنده به حالت خالص است.

(۲) با آنتالپی سازنده به حالت خالص بستگی دارد ولی مساوی آن نیست.

(۳) با آنتالپی آن سازنده به حالت خالص ارتباطی ندارد.

(۴) در بعضی شرایط با آنتالپی آن سازنده به حالت خالص برابر است.

۱۳ - کدام یک از روابط زیر بیان گر پتانسیل شیمیایی نمی‌باشد؟

$$(۱) \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV,T,n_j} \quad (۲) \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS,P,n_j} \quad (۳) \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j} \quad (۴) \left[ \frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

۱۴ - عبارتی که بیانگر فوگاسیته گاز واندروالس بر حسب فشار می‌باشد کدام است؟ (از اثرات متقابل جذبی بین ذرات گاز صرف نظر

کنید.)

$$(۱) f = Pe^{-\frac{aP}{RT}} \quad (۲) f = Pe^{-\frac{bP}{RT}} \quad (۳) f = Pe^{\frac{aP}{RT}} \quad (۴) f = Pe^{-\frac{bP}{RT}}$$

۱۵ - برای مخلوط آرگون (۱) و متان (۲) در درجه حرارت 112K معادله  $\frac{g^E}{RT} = 0.3x_1x_2$  (انرژی آزاد گیبس اضافی) ارائه شده

است. فعالیت (اکتیویته) آرگون در کسر مولی  $x_1 = 0.4$  و درجه حرارت 112K چقدر است؟

(۱) 0.406 (۲) 0.446 (۳) 0.464 (۴) 0.466

۱۶ - در یک سیستم دوگانه مایع بر مبنای حالت استاندارد لوییس - راندال داریم:  $\frac{G^E}{RT} = \beta x_1 x_2$  (  $\beta$  ثابت است ) ثابت هنری،  $(k_1)$  کدام است؟

(۱)  $\beta x_1^2$  (۲)  $e^{\beta x_1^2}$  (۳)  $f_1 e^{\beta}$  (۴)  $f_2 x_2 e^{\beta x_1}$

۱۷ - فوگاسیته آب در فشار 10 بار و دمای 30 درجه سانتیگراد کدام است؟

( مفروضات :  $P^{sat} = 0.0424 \text{ bar}$  و  $V^{sat} = 0.001004 \text{ m}^3 / \text{kg}$  )

(۱) 0.0427 (۲) 0.8 (۳) 1 (۴) 10

۱۸ - ثابت هنری Henry's Constant برای یک سازنده در یک مخلوط دو جزئی تابعی است از:

(۱) دما (۲) فشار

(۳) دما و فشار (۴) دما، فشار و کسر مولی جزء مربوطه

۱۹ - اگر در یک سیستم دو گانه مایع در فشار و دمای ثابت  $G_1 + RT \ln x_1 = \mu_1$  باشد، مقدار  $\mu_2$  چقدر خواهد بود؟

(۱)  $-G_1 - RT \ln x_1$  (۲)  $G_2 - RT \ln x_2$  (۳)  $G_1 + RT \ln x_1$  (۴)  $G_2 + RT \ln x_2$

۲۰ - اگر رفتار یک گاز حقیقی از رابطه زیر پیروی کند:

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT}$$

معادله ضریب فوگاسیته این گاز با کدام گزینه بیان می‌شود؟

(۱)  $\ln \phi = \frac{BP}{RT}$  (۲)  $\ln \phi = \frac{P}{BRT}$  (۳)  $\ln \phi = 1 + \frac{RT}{BP}$  (۴)  $\ln \phi = 1 + \frac{BP}{RT}$

۲۱ - اکتیویته جزء  $i$  در یک محلول ایده‌آل برابر است با:

(۱) یک (۲) جزء مولی جزء  $i$  (۳) غلظت  $i$  (۴) هیچ کدام

۲۲ - فوگاسیته سازنده (۱) در یک مخلوط دو جزئی در فشار  $P$  و دمای  $T$  با رابطه زیر داده می‌شود:

$$\hat{f}_1 = x_1 + 4x_1^2 - 3x_1^3$$

اگر قانون لوییس - راندال را در مورد این مخلوط در همین دما و فشار به کار ببریم، درصد خطای حاصل در محاسبه مقدار  $\hat{f}_1$  در  $x_1 = 0.5$  چند درصد خواهد شد؟

(۱) 11 (۲) 22 (۳) 32 (۴) بیش از 50

۲۳ - فوگاسیته جزء (۱) در یک مخلوط دو جزئی در فشار  $P$  و دمای  $T$  با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\hat{f}_1 = x_1 + 4x_1^2 - 3x_1^3$$

ثابت هنری (Henry) برای سازنده (۱) در این مخلوط در  $P$  و  $T$  چیست؟

(۱) 0.5 (۲) 1 (۳) 1.5 (۴) 2

۲۴ - فوگاسیته یخ در  $0^\circ \text{C}$  و فشار اتمسفری (100KPa) تقریباً برابر است با:

(فشار بخار اشباع آب در  $0^\circ \text{C}$  برابر 0.6KPa و نقطه جوش آب در 100KPa برابر  $100^\circ \text{C}$  است.)

(۱)  $6 \times 10^{-2} \text{ KPa}$  (۲) 0.6KPa (۳) 60KPa (۴) 100KPa

۲۵ - قابلیت انحلال یک گاز در یک مایع بسیار کم است. برای محاسبه غلظت آن گاز در حال تعادل با فاز مایع، بهتر است از کدام قانون استفاده شود؟

- (۱) لوییس - رندال (۲) رایولت (۳) رایولت اصلاح شده (۴) هنری

۲۶ - حجم بحرانی گازی  $V_{c1}$  و گاز دیگری  $V_{c2}$  است. برای محاسبه حجم بحرانی آمیزه (مخلوط) این دو گاز  $V_{c-2}$  استفاده از کدام رابطه مناسب تر است؟

(۱)  $\frac{1}{2}(V_{c1} + V_{c2})$  (۲)  $\frac{1}{2}\left(V_{c1}^{\frac{1}{3}} + V_{c2}^{\frac{1}{3}}\right)$  (۳)  $(V_{c1} \cdot V_{c2})^{\frac{1}{3}}$  (۴)  $(V_{c1} \cdot V_{c2})^{\frac{1}{2}}$

۲۷ - ضریب فوگاسیته یک گاز حقیقی:

(۱) همواره کوچکتر از واحد است. (۲) همواره بزرگتر از واحد است.

(۳) ممکن است کوچکتر یا بزرگتر از واحد باشد. (۴) مستقل از نوع گاز تابع فشار است.

۲۸ - در یک مخلوط همگن  $\hat{f}_1 = 10x_1 + 15x_1^2 - 8x_1^3$  که در آن  $\hat{f}_1$  بر حسب اتمسفر است. مقدار ثابت قانون هنری ( $k_1$ ) در این شرایط چند اتمسفر است؟

- (۱) 10 (۲) 17 (۳) 23 (۴) 27

۲۹ - حجم مخصوص مولی یک مخلوط دو گانه از رابطه  $V = 5 + 2x_1 - x_1^2$  به دست می آید. مقدار حجم مخصوص مولی جزیی برای سازنده اول ( $\bar{V}_1$ ) را در  $x_1 = 0.2$  به دست آورید؟

- (۱) 10 (۲) 17 (۳) ۲۳ (۴) 27

۳۰ - معادلات  $\ln \gamma_1 = x_2^2(A + Bx_1)$  و  $\ln \gamma_2 = x_1^2(A - Bx_2)$  برای تعیین ضرایب اکتیویته یک محلول دو جزیی ارائه شده است. تابع  $\left(\frac{G^E}{RT}\right)$  کدام است؟

- (۱)  $x_1x_2(Ax_1 + Bx_2)$  (۲)  $Ax_1x_2(x_2 - x_1)$  (۳)  $Ax_1x_2$  (۴)  $Bx_1x_2$

۳۱ - برای محاسبه ضریب فوگاسیته یک مخلوط کدام گزینه صحیح است؟

(۱)  $\ln \Phi = \sum x_i \ln \hat{\Phi}_i$  (۲)  $\Phi = \sum \hat{\Phi}_i$  (۳)  $\Phi = \sum x_i \hat{\Phi}_i$  (۴)  $\ln \Phi = \sum x_i \ln \frac{\hat{\Phi}_i}{x_i}$

۳۲ - در یک محلول ایده ال (Ideal solution) کدام یک از توابع ترمودینامیکی زیر در اثر اختلاط تغییر می کند؟

- (۱)  $\Delta V$  (۲)  $\Delta H$  (۳)  $\Delta U$  (۴)  $\Delta S$

۳۳ - در یک سیستم دو جزیی ماده (۲) به مقدار بسیار کمی در حلال (۱) حل شده است. فوگاسیته ماده 1 برابر  $\hat{f}_1$  و فوگاسیته ماده 2 برابر  $\hat{f}_2$  است. اگر  $x_1$  و  $x_2$  کسرهای مولی سازندگان 1 و 2 باشند خواهیم داشت:

(۱)  $\left[\partial \ln \hat{f}_2 / \partial x_2\right]_{T,P} = 0$  (۲)  $\left[\partial \ln \hat{f}_2 / \partial x_2\right]_{T,P} = x_2$  (۳)  $\left[\partial \ln \hat{f}_1 / \partial x_1\right]_{T,P} = x_1$  (۴)  $\left[\partial \ln \hat{f}_1 / \partial x_2\right]_{T,P} = 0$

۳۴ - برای یک محلول مایع دو جزئی غیر ایده‌ال اطلاعات زیر موجود است:

$$\bar{V}_1 = 25 + 3x_1 = \text{حجم مولی جزئی جزء (۱)}$$

$$\bar{V}_2 = 15 + 3(x_1 + \ln x_2) = \text{حجم مولی جزئی جزء (۲)}$$

هر گاه یک گرم مول از محلول مایع فوق را با ترکیب  $x_1 = x_2 = 0.5$  در اختیار داشته باشیم، حجم محلول عبارت است از:

$$V^t = 30.5 \quad (۴)$$

$$V^t = 10.5 \quad (۳)$$

$$V^t = 20.5 \quad (۲)$$

$$V^t = 25.5 \quad (۱)$$

۳۵ - در کدام شرایط می‌توان از تغییرات ضریب فوگاسیته جزء  $i$  در مخلوط با دما صرف‌نظر نمود؟

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

(R علامت باقیمانده یا پسماند می‌باشد)

$$\bar{V}_i^R = 0 \quad (۴)$$

$$\bar{H}_i^E = 0 \quad (۳)$$

$$\bar{V}_i^E = 0 \quad (۲)$$

$$\bar{H}_i^R = 0 \quad (۱)$$

۳۶ - در یک مخلوط دوتایی  $\hat{f}_1 = ax_1 e^{(bx_2^2 - cx_1)}$  داده شده است. عبارتهای صحیح برای  $H_1$  (یا ثابت هنری) و  $f_1$

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

(فوگاسیته خالص) کدام می‌باشند؟

$$H_1 = ae^{(b-c)}, \quad f_1 = ae^{-x} \quad (۲)$$

$$H_1 = a, \quad f_1 = b \quad (۱)$$

$$H_1 = ae^b, \quad f_1 = ae^{-c} \quad (۴)$$

$$H_1 = ae^{bx_1}, \quad f_1 = ae^b \quad (۳)$$

۳۷ - می‌دانیم که برای ضریب فوگاسیته یک گاز می‌توان نوشت:

$$\ln \phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P}$$

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

در صورتی که  $Z = 1 + B'P$  باشد. آیا می‌توان گفت:  $\ln \phi = Z - 1$

(۲) بعضی اوقات نمی‌توان گفت

(۱) خیر هیچ‌گاه نمی‌توان گفت

(۴) آری همیشه می‌توان گفت

(۳) فقط اگر گاز کامل باشد می‌توان گفت

### « پاسخ تست های طبقه بندی شده فصل نهم »

۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

رابطه  $y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}$  در هر حالتی درست است. رابطه  $P = P_A + P_B + P_C$  در حالت ایده آل درست است. گزینه ۱ نیز برای

مخلوط گازهای ایده آل صحیح است. گزینه ۲ ( درصد مولی = درصد وزنی ) در صورتی می تواند صحیح باشد که جرم مولکولی هر سه گاز با هم برابر باشند لذا جواب تست گزینه ۲ می باشد.

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

می توان نوشت:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \right) = 1 \rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i = x_i P = P_i$$

$$P(v-b) = RT \rightarrow Z = 1 + \frac{bP}{RT}$$

۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP \rightarrow \ln \phi = \int_0^P \frac{b}{RT} dP$$

$$\ln \left( \frac{f}{P} \right) = \frac{bP}{RT} \rightarrow \frac{f}{P} = e^{\frac{bP}{RT}}$$

۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد. بر اساس تعریف اکتیویته می توان نوشت:

$$a_A = \frac{\hat{f}_A}{f_A}$$

طبق قانون لوییس - راندال،  $f_A^0(L.R) = f_A$  و لذا می توان چنین نوشت:

$$a_A = \frac{\hat{f}_A}{f_A} = \frac{5}{10} = 0.5$$

۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$V = \frac{RT}{P} + \frac{a}{T^2} \rightarrow Z = 1 + \frac{aP}{RT^3} \rightarrow \ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{a}{RT^3} dP \rightarrow \phi = \exp \left( \frac{aP}{RT^3} \right)$$

۷ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$\frac{\mu^E}{RT} = 0.2 x_1 x_2 \rightarrow \ln \gamma_1 = 0.2 x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = 0.2 x_1^2 \xrightarrow{x_1=0.1} \ln \gamma_1 = 0.162, \quad \ln \gamma_2 = 0.002$$

۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

$$H = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$$

$$\bar{H}_1 = 18, \bar{H}_2 = 14, x_1 = 0.7 \rightarrow H = 16.8$$

$$I = T_0 \Delta S_{\text{total}} = T_0 \Delta S_{\text{mixing}} = -RT_0 (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$I = -8.314 \times 293.15 (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) \Rightarrow I = 1689.37 \frac{\text{kJ}}{\text{kgmol}}$$

۱۰ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$H = 2x_1 + 5x_2 + 3x_1x_2 = 5 - 3x_1^2$$

$$\bar{H}_1 = H + (1 - x_1) \frac{\partial H}{\partial x_1} = 5 - 3x_1^2 + (1 - x_1)(-6x_1) = 3x_1^2 - 6x_1 + 5$$

$$\bar{H}_2 = H - x_1 \frac{\partial H}{\partial x_1} = 5 - 3x_1^2 - x_1(-6x_1) = 3x_1^2 + 5$$

$$\bar{H}_1(x_1 = 0.3) = 3.47, \quad \bar{H}_2(x_1 = 0.3) = 5.27$$

۱۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\left. \begin{aligned} \dot{m}_{\text{mix}} h_{\text{mix}} &= \dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2 \\ \dot{m}_{\text{mix}} &= \dot{m}_1 + \dot{m}_2 \end{aligned} \right\} \rightarrow h_{\text{mix}} = \frac{\dot{m}_1 h_1 + \dot{m}_2 h_2}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}$$

با توجه به این‌که:

$$h = C_p T$$

$$C_{p_{\text{mix}}} = \frac{m_1 C_{p_1} + m_2 C_{p_2}}{m_1 + m_2} = \frac{(1 \times 1.7662) + (2 \times 0.9216)}{1 + 2} = 1.203$$

۱۲ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

۱۳ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} = \left[ \frac{\partial(nA)}{\partial n_i} \right]_{nV,T,n_j} = \left[ \frac{\partial(nH)}{\partial n_i} \right]_{nS,P,n_j} = \left[ \frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nS,nV,n_j}$$

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

در معادله واندروالس باید از a صرف‌نظر کنیم:

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP, \quad P(v-b) = RT \rightarrow Z = 1 + \frac{bP}{RT}$$

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{b dP}{RT} \rightarrow \ln \frac{f}{P} = \frac{bP}{RT} \rightarrow f = P e^{\frac{bP}{RT}}$$

۱۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$\hat{a}_1 = \gamma_1 x_1, \quad \gamma_1 = e^{0.3x_1^2} \Rightarrow \gamma_1 = 1.114$$

$$\hat{a}_1 = 1.114 \times 0.4 = 0.4456$$

۱۶ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\gamma_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 f_1^0}, \quad \gamma_1 = e^{\beta x_1^2}, f_1^0 = f_1 \rightarrow \hat{f}_1 = x_1 f_1 \cdot e^{\beta x_1^2}$$

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{x_1 f_1 e^{\beta x_1^2}}{x_1} = f_1 e^{\beta}$$



۱۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در متن درس، توضیح داده شده، اگر از ضریب پوینتینگ صرف نظر کنیم، خواهیم داشت:

$$f_i = f_i^{\text{sat}}$$

چون مقدار فشار اشباع  $(P^{\text{sat}})$  کم است، بخار را در حالت اشباع گاز آرمانی فرض می کنیم. پس:

$$f_i = f^{\text{sat}} = P^{\text{sat}} = 0.0427 \text{ bar}$$

۱۸ - گزینه ۳ صحیح می باشد.

ثابت هنری تابع دما، فشار و ماهیت محلول است.

۱۹ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

از معادله گیبس - دوهم در دما و فشار ثابت داریم:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \rightarrow x_1 (RT d \ln x_1) + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} \left( RT \frac{dx_1}{x_1} \right) \rightarrow d\mu_2 = -RT \frac{dx_1}{x_2} \xrightarrow{dx_1 = -dx_2} d\mu_2 = RT \frac{dx_2}{x_2}$$

$$\mu_2 = RT \ln x_2 + C, (x_2 = 1 \rightarrow \mu_2 = G_2) \rightarrow C = G_2$$

$$\mu_2 = G_2 + RT \ln x_2$$

۲۰ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP \rightarrow \ln \phi = \frac{BP}{RT}$$

۲۱ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

همان طور که در متن درس، گفته شد، برای یک جزء در محلول ایده آل:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = \frac{x_i f_i^0}{f_i^0} = x_i$$

$$\hat{f}_1 = x_1 + 4x_1^2 - 3x_1^3$$

$$(x_1 = 1 \rightarrow \hat{f}_1 = 2), (x_1 = 0.5 \rightarrow \hat{f}_1 = 1.125)$$

۲۲ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

براساس قانون لوییس - راندال:

$$\hat{f}_1 = x_1 f_1 = 0.5 \times 2 \rightarrow \hat{f}_1 = 1$$

$$\text{مقدار خطا} = \frac{1.125 - 1}{1.125} = 0.11 \rightarrow \text{خطا} = 11\%$$

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (1 + 4x_1 - 3x_1^2) = 1$$

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$f^s = f^l (P = 100 \text{ KPa}) \text{ و } f^l = f^v (P = P^{\text{sat}})$$

$$f^v = \phi^{\text{sat}} P^{\text{sat}} \approx P^{\text{sat}} = 0.6 \text{ KPa} \Rightarrow f^l = 0.6 \text{ KPa} (P = 0.6 \text{ KPa})$$

چون در شرایط حاضر از نقطه بحرانی فاصله داریم، لذا فشار اثر چندانی روی فوگاسیته مایع ندارد. در  $P = 100 \text{ KPa}$  نیز داریم:

$$f^l = 0.6 \text{ KPa} \rightarrow \text{at } 100 \text{ KPa } f^s = f^l = 0.6 \text{ KPa}$$

۲۵ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۲۶ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

برای محاسبه حجم بحرانی یک مخلوط از رابطه  $V_{Cij} = \left( \frac{V_{Ci}^{\frac{1}{3}} + V_{Cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)^3$  استفاده می‌شود که در جواب‌ها نیامده است. اما در اکثر موارد

جهت راحتی و سهولت محاسبات از رابطه key rule استفاده می‌کنیم.  $V_{Cij} = \frac{V_{Ci} + V_{Cj}}{2}$

۲۷ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

طبق رابطه  $\ln \phi = \int_0^P \left( \frac{Z-1}{P} \right) dP$  ضریب فوگاسیته یک گاز، بستگی کاملی به رفتار PVT آن گاز دارد. لذا، ضریب فوگاسیته می‌تواند بزرگ‌تر یا کوچک‌تر از واحد باشد.

۲۸ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$k_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (10 + 15x_1 - 8x_1^2) = 10$$

۲۹ - گزینه \* صحیح می‌باشد.

$$\bar{V}_1 = V + (1 + x_1) \frac{dV}{dx_1} = (5 + 2x_1 - x_1^2) + (1 - x_1)(2 - 2x_1)$$

$$\bar{V}_1 (x_1 = 0.2) = 6.64$$

۳۰ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i = x_1 x_2^2 (A + Bx_1) + x_2 x_1^2 (A - Bx_2)$$

$$\frac{G^E}{RT} = Ax_1 x_2$$

۳۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$\ln \Phi = \sum x_i \ln \hat{\Phi}_i$$

۳۲ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

۳۳ - (گزینه \* ) چون مقدار جزء (۲) در حلال (۱) خیلی کم است حالت استاندارد را برای جزء (۲) هنری و برای جزء (۱) لوییس - راندال فرض می‌کنیم:

$$\hat{f}_1 = x_1 f_1 \quad \text{و} \quad \hat{f}_2 = x_2 k_2$$

$$\ln \hat{f}_1 = \ln x_1 + \ln f_1 \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = \frac{1}{x_1} \Rightarrow$$

$$\left( \frac{\partial \ln \hat{f}_1}{\partial x_2} \right)_{T,P} = -\frac{1}{x_1}$$

$$\ln \hat{f}_2 = \ln x_2 + \ln k_2 \Rightarrow \left( \frac{\partial \ln \hat{f}_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = \frac{1}{x_2}$$

لذا، هیچ‌کدام از گزینه‌ها صحیح نمی‌باشند.

۳۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$V = \sum x_i \bar{V}_i \rightarrow V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

$$\bar{V}_1 = 26.5, \quad \bar{V}_2 = 14.42 \rightarrow V = 20.46 \frac{\text{cm}^3}{\text{g mol}}$$

۳۵ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

داریم:

$$\left(\frac{\partial \text{Ln}\phi}{\partial T}\right)_{P,X} = \frac{\Delta H'}{RT^2}$$

در نتیجه اگر  $\Delta H'$  یا همان  $\bar{H}_i^R$  برابر با صفر شود می توان از تغییرات ضریب فوگاسیته با دما صرف نظر کرد.

۳۶ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$K_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_1}{x_1} = \lim_{x_2 \rightarrow 1} \frac{\hat{f}_x}{x_1} \Rightarrow k_1 = ae^b$$

$$f_1 = \lim_{x_1 \rightarrow 1} \hat{f}_1 = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{f}_1 \Rightarrow f_1 = ae^{-c}$$

۳۷ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$\text{Ln}\phi = \int_0^P (Z-1) \frac{dP}{P} = \int_0^P [(1+B'P)-1] \frac{dP}{P}$$

$$\text{Ln}\phi = \int_0^P (B'P) \frac{dP}{P} = \int_0^P \beta' dP$$

می دانیم که  $\beta'$ ، ضریب دوم ویربال، فقط و فقط تابع دماست پس داریم:

$$\text{Ln}\phi = \beta' P \Rightarrow \text{Ln}\phi = Z-1$$

## فصل دهم

### تعادل فازها

#### تعادل

تعادل یک سیستم از لحاظ ترمودینامیکی در دو جنبه قابل بررسی است. تعادل درونی و تعادل بیرونی. تعادل درونی به این معناست که هر خاصیت ماکروسکوپی در سراسر سیستم یکسان است. معیار تعادل گرمایی و مکانیکی درونی این است که دما و فشار در سراسر سیستم یکسان باشد. معمولاً تعادل درونی، خواص سیستم را مستقل از مکان می‌نماید. تعادل بیرونی به معنی این است که سیستم جرم و انرژی با محیط مبادله نمی‌کند و هیچ نیروی خالصی نیز بر آن وارد نمی‌گردد. بنابراین، تعادل بیرونی موجب استقلال زمانی خواص سیستم می‌گردد. قطعاً از نظر میکروسکوپی ممکن است حتی در حالت تعادل نیز تغییراتی وجود داشته باشد و به اصطلاح تعادل پویا داشته باشیم، اما هیچ تغییر قابل اندازه‌گیری (ماکروسکوپی) موجود نیست. یک سیستم از لحاظ ترمودینامیکی هنگامی در تعادل است که هم تعادل درونی و هم تعادل بیرونی داشته باشد.

#### معیارهای تعادل

در مورد تغییرات حالت هر سیستم بسته با دما و فشار یکنواخت (تعادل درونی)، با به‌کارگیری قانون اول و دوم ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$dU' + PdV' - TdS' \leq 0 \quad (10-1)$$

این نامساوی در مورد هر تغییر دیفرانسیلی بین حالات غیر تعادلی به‌کار می‌رود و جهت تغییر به سمت تعادل را معین می‌کند. اگر تغییرات بین حالات تعادلی رخ دهد، تساوی رابطه فوق برقرار می‌گردد. رابطه فوق در موارد خاصی به اشکال مختلف ساده و کاربردی‌تر می‌شود. یک شکل بسیار سودمند آن برای فرایندهایی است که در دما و فشار ثابت انجام می‌گیرند. در این حالت داریم:

$$(dG')_{T,P} \leq 0 \quad (10-2)$$

رابطه فوق، می گوید هر فرایند برگشت ناپذیری که در T و P ثابت انجام می شود در جهت کاهش انرژی آزاد گیبس سیستم پیش می رود. بنابراین، می توان نتیجه گرفت حالت تعادلی یک سیستم بسته، حالتی است که برای آن انرژی آزاد کل گیبس نسبت به تمام تغییرات ممکن در T و P معنی دارای یک مقدار حداقل باشد. یعنی در حالت تعادل باید داشته باشیم:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (10-3)$$

$$\text{معادله (۱۰-۲) به صورت های دیگری نیز قابل بیان است مثلاً: } (dU^t)_{V^t, S^t} \leq 0 \text{ یا } (dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0$$

نکته: سیستم ایزوله به انرژی داخلی و حجم ثابت محدود است و رابطه  $(dS^t)_{U^t, V^t} \geq 0$  نتیجه مستقیم قانون دوم برای چنین سیستمی می باشد.

معیار تعادل معادله (۱۰-۳) برای تعادل فازی به معادله زیر منتهی می گردد:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (10-4)$$

که در آن بالاوندهای  $\alpha$  و  $\beta$  و ... نشان گر فازهای مختلف می باشند. طبق معادله فوق، برای فازهای متعدد در T و P یکسان، تعادل، هنگامی برقرار می شود که پتانسیل شیمیایی تمام اجزای شیمیایی در سیستم، در تمام فازها یکسان باشد. رابطه فوق با استفاده از فوگاسیته اجزای در محلول چنین نوشته می شود:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (10-5)$$

## قضیه دوهم

در مورد هر سیستم بسته که بدو از جرم های معلومی از اجزای شیمیایی خاص تشکیل شده باشد، هنگامی که دو متغیر مستقل تثبیت شده باشند، حالت تعادلی به طور کامل تعیین می گردد. به عبارت دیگر، هم خواص شدتی و هم خواص مقداری، مشخص می باشند. دو متغیری که به طور دلخواه مشخص می شوند، می توانند شدتی یا مقداری باشند، در حالی که در قاعده فاز فقط خواص شدتی بحث می شوند. (قاعده فاز، تعداد متغیرهای شدتی مستقل را می دهد.) هر گاه  $F < 2$  باشد، حداقل یک متغیر مقداری برای تعیین کامل سیستم باید تثبیت شود.

## تعادل بخار - مایع (VLE)

برای یک سیستم N جزیی، رابطه تعادل برای (VLE) چنین خواهد بود:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i=1,2,\dots,N)$$

که در آن بالاوندهای v و l نشان گر فازهای بخار و مایع هستند. روابط تعادل فازی اغلب به دو روش بیان می شوند:

$$1- \text{ با استفاده از ضریب فوگاسیته برای هر دو فاز (جزء های مولی فاز مایع به } x \text{ و فاز بخار با } y \text{ نشان داده می شود.)} \\ (\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i^v y_i P, \hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l x_i P) \Rightarrow y_i \hat{\phi}_i^v = x_i \hat{\phi}_i^l \quad (10-7)$$

2- با استفاده از ضریب فوگاسیته برای فاز بخار و ضریب اکتیویته برای فاز مایع:

$$\hat{f}_i^l = x_i \gamma_i f_i^0 \Rightarrow x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \hat{\phi}_i^v P \quad (10-8)$$

در این نوع از معادلات  $\hat{\phi}_i$  را برای فاز گاز و  $\gamma_i$  را برای فاز مایع در نظر می‌گیرند. و از نوشتن بالاوندهای  $v$  و  $l$  برای آن‌ها خودداری می‌کنند.

$$\hat{\phi}_i = \phi(T, P, y_1, y_2, \dots, y_{N-1})$$

$$\gamma_i = \gamma(T, P, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}), f_i^0 = f(T, P)$$

در هر مسأله VLE بسته به داده‌های موجود هر کدام از روابط فوق می‌توانند استفاده شوند.

- **حالت‌های آرمانی:** به دلیل پیچیده بودن شکل توابع  $\phi$  و  $\gamma$  و ... حل معادلات VLE در حالت کلی بسیار دشوار است و اغلب

باید از فرضیات ساده کننده مناسب استفاده کرد. ساده‌ترین حالت قانون رایول است که متکی به فرضیات زیر می‌باشد:

$$1- \text{ فاز بخار گاز آرمانی است. } (\hat{\phi}_i^v = 1)$$

$$2- \text{ فاز مایع، به مفهوم قاعده لوییس رندال یک محلول آرمانی است. } \left( \hat{f}_i^l = x_i f_i^l \Rightarrow \hat{\phi}_i = \frac{f_i^l}{P}, \gamma_i = 1 \right)$$

۳- فوگاسیته مایع خالص  $i$  نسبت به فشار حساس نیست. ( $f_i^l = f_i^{\text{sat}}$  که  $f_i^{\text{sat}}$  در  $T$  سیستم و  $P_i^{\text{sat}}$  است). با اعمال فرضیات فوق در

رابطه (۷-۱۰)، معادله نهایی (قانون رایول) چنین می‌شود:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (9-10)$$

برای یک سیستم دو جزئی از معادله فوق رابطه  $P$  با  $x_i$  به دست می‌آید که رابطه‌ای خطی می‌باشد (در  $T$  ثابت):

$$P = P_2^{\text{sat}} + x_1 (P_1^{\text{sat}} - P_2^{\text{sat}}) \quad (10-10)$$

**نکته:** نمودارهای  $T-x$ ,  $T-y$  و  $P-y$  برای قانون رایول خطی نیستند.

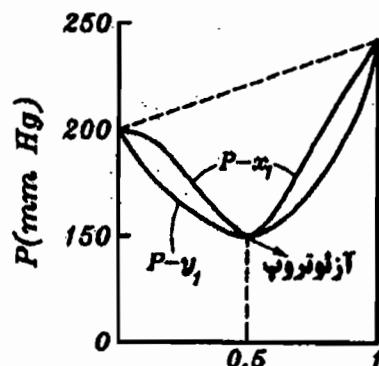
به دلیل فرضیات غیر واقعی، قانون رایول خطای زیادی دارد. این خطاها از تفاوت در اندازه مولکولی و در میدان‌های نیروی مولکولی اجزای ناشی می‌شوند و بیش‌ترین خطا ناشی از فرض آرمانی بودن فاز مایع است. در قانون رایول نیروهای بین مولکول‌های مشابه برابر فرض می‌شوند. قانون رایول در فشارهای پایین (برای گازها) و بین مواد با مولکول‌های مشابه تا حدودی جواب‌گو می‌باشد.

**انحراف از قانون رایول:** حتی در فشارهای پایین نیز محلول‌ها از قانون رایول انحراف دارند (به دلیل آرمانی نبودن مایع) که دو

نوع انحراف مشاهده می‌شود:

**الف) انحراف منفی:** در این حالت منحنی  $P-x$  در  $T$  ثابت، زیر رابطه خطی قانون رایول قرار می‌گیرد. انحراف منفی نشان‌گر این

است که مولکول‌های غیر مشابه نیروهای بین مولکولی قوی‌تری از مولکول‌های مشابه دارند. وقتی انحراف‌ها نسبت به تفاوت بین دو فشار بخار جزء خالص به اندازه کافی بزرگ شوند، منحنی  $P-x$  یک مینیمم را نشان می‌دهد. دیده می‌شود در همین نقطه منحنی  $P-y$  نیز مینیمم است (شکل ۱-۱۰). در این نقطه  $x=y$  بوده و به نام نقطه آزیوتروپ خوانده می‌شود. در نقطه آزیوتروپ با تبخیر مایع، بخاری با همان ترکیب مایع حاصل می‌شود ( $x=y$ ) و بنابراین، جدا سازی اجزای چنین محلولی با نقطه جوش ثابت، به کمک تقطیر ممکن نیست. آزیوتروپی که در انحراف منفی روی دهد، آزیوتروپ فشار مینیمم است.



شکل (۱۰-۱): آزوتروپ در انحراف منفی

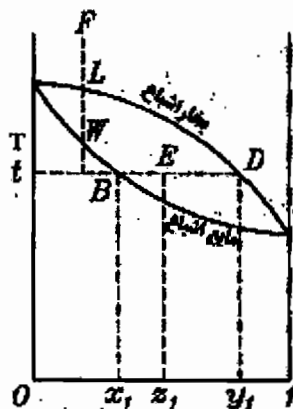
**(ب) انحراف مثبت:** منحنی  $P-x$  در  $T$  ثابت، بالای خط قانون رایول قرار می‌گیرد و مولکول‌های مشابه نیروهای بین مولکولی قوی‌تری دارند.

در صورتی که این نیروها خیلی قوی‌تر باشند این مخلوط در گستره‌ای از ترکیب نسبی، دو فاز مایع جداگانه تشکیل می‌دهد. در انحراف مثبت، ممکن است، آزوتروپ فشار ماکزیمم ایجاد شود. (منحنی  $P-x$  و  $P-y$  هر دو ماکزیمم خواهند بود).

**نکته ۱:** در انحراف مثبت منحنی  $T-x$  در فشار ثابت، زیر منحنی  $T-x$  قانون رایول قرار می‌گیرد و در انحراف منفی منحنی  $T-x$  بالای منحنی  $T-x$  قانون رایول واقع است. در نتیجه آزوتروپ فشار ماکزیمم در دمای مینیمم رخ می‌دهد و آزوتروپ فشار مینیمم نیز در دمای ماکزیمم واقع می‌شود.

**نکته ۲:** مشخصات نقطه آزوتروپ ( $P^{az}, T^{az}$ ) نقاط حدی برای تعادل دو فاز هستند. مثلاً در آزوتروپ فشار مینیمم (نقطه جوش ماکزیمم)،  $P^{az}$  حداقل فشار ممکن برای تعادل دو فاز و  $T^{az}$  حداکثر دمای تعادلی را نشان می‌دهد.

توضیح در مورد سیستم‌های VLE: شکل (۱۰-۲) یک نمودار  $T-x$  نوعی را برای یک سیستم (VLE) نشان می‌دهد. در نقطه  $F$  یک بخار فوق اشباع داریم با کاهش دما در فشار ثابت به نقطه  $L$  می‌رسیم که اولین قطره مایع ظاهر می‌شود،  $L$  را نقطه شبنم (Dew point) می‌نامیم. بعد از آن در ناحیه دو فازی هستیم تا این‌که در  $W$  آخرین حباب بخار نیز مایع می‌شود که  $W$  را نقطه حباب (Bubble point) گوئیم. با کاهش بیش‌تر دما مایع زیر سرد (subcooled) نتیجه می‌شود.

شکل (۱۰-۲): نمودار  $T-x$  برای یک سیستم VLE

**نکته ۱:** برای جسم خالص نقاط حباب و شبنم بر هم‌دیگر منطبق هستند.

نکته ۲: اگر  $n^l$  و  $n^v$  تعداد مول‌های فاز مایع و بخار باشند ( $n^l + n^v = n_{tot}$ )، از روی شکل (۲-۱۰) خواهیم داشت:

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{ED}{BE}$$

نکته ۳: بر خلاف یک جسم خالص، برای یک مخلوط نقطه بحرانی، نقطه بالاترین دما یا بالاترین فشاری نیست که در آن فازهای بخار و مایع بتوانند هم‌زیستی داشته باشند، بنابراین، ممکن است در شرایط خاصی فرآیند میعان را در اثر کاهش فشار مشاهده کرد که این پدیده را میعان برگشتی نامند. این پدیده در تولید نفت از بعضی چاه‌های عمیق گاز اهمیت دارد.

## محاسبات VLE

**الف) فشارهای پایین تا متوسط:** در این ناحیه فرض می‌شود که خواص فاز مایع  $f_i^0$  و  $\gamma_i$  مستقل از فشار می‌باشد. با این فرض

معادله (۸-۱۰) به شکل زیر ساده می‌شود:

$$y_i \hat{\phi}_i = x_i \gamma_i P_i^{sat} \hat{\phi}_i^{sat} \quad (10-10)$$

در فشارهای پایین (1 atm و کمتر) می‌توان فاز گاز را آرمانی فرض کرد و خواهیم داشت:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (10-11)$$

که آن را قانون رایولت اصلاح شده گویند. در معادلات فوق، مسأله اصلی محاسبه  $\gamma_i$  می‌باشد. با توجه به ارتباط  $\gamma_i$  به  $G^E$ ، معمولاً معادله  $G^E$  را در  $T$  ثابت به دست آورده و سپس  $\gamma_i$  به راحتی محاسبه می‌شود.

مدل‌های مختلف معادلات  $G^E$  برای سیستم‌های دو جزئی چنین هستند:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad \text{۱- بسط توانی ردلیچ - کستر:$$

- برای محلول‌های آرمانی  $B = C = D = \dots = 0$  و در نتیجه  $\gamma_i = 1$ .

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = B \Rightarrow \ln \gamma_1 = Bx_2^2, \quad \ln \gamma_2 = Bx_1^2 \quad \text{- برای برخی سیستم‌های ساده:}$$

- مدل مارگولس: اگر  $D = \dots = 0$  باشد،  $\frac{G^E}{RTx_1x_2}$  تابعی خطی از  $x_1$  بوده و پس از ساده کردن داریم:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 \Rightarrow \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1], \quad \ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$$

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty, \quad A_{21} = \ln \gamma_2^\infty, \quad \left( \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty \right)$$

۲- مدل محلول‌های منظم: برای این محلول‌ها، هنگامی که اختلاط در حجم ثابت، انجام شود  $S^E$  را صفر فرض می‌کنند، که منجر

به معادلاتی برای  $G^E$  می‌گردد. برای محلول‌های دو تایی معادلات حاصل را می‌توان به صورت مدل ون لار بیان کرد:

$$\frac{x_1x_2}{G^E/RT} = B' + C'(x_1 - x_2)$$

در مدل ون لار،  $\frac{RTx_1x_2}{G^E}$  به صورت تابعی خطی از  $x_1$  بیان می‌شود. با ساده کردن روابط خواهیم داشت:

$$\frac{G^E}{RTx_1x_2} = \frac{A'_{12}A'_{21}}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}$$



### ۳- معادلات ویلسون: در حالت کلی برای سیستم چند جزئی:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_i \left[ x_i \ln \sum_j x_j \lambda_{ij} \right], \quad \lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left( - \frac{a_{ij}}{RT} \right)$$

که  $V_i$  و  $V_j$  به ترتیب حجم‌های مولی جزءهای خالص  $i$  و  $j$  در دمای  $T$  هستند.

سودمندی معادله ویلسون به دلیل عدم وابستگی تقریبی  $a_{ij}$  به دما و ترکیب نسبی می‌باشد.

$$a_{ij} \neq a_{ji}, \lambda_{ij} \neq \lambda_{ji}, i=j \Rightarrow \lambda_{ij}=1$$

**(ب) فشارهای بالا:** در این ناحیه خواص فاز مایع را نمی‌توان مستقل از فشار فرض کرد و محاسبات، بسیار پیچیده می‌شوند. این محاسبات، بیش‌تر در صنعت نفت مورد نظر هستند. یک روش مفید برای این محاسبات بر مبنای استفاده از پارامتری به نام « مقدار  $K$  » است.

- مقدار  $K$  (**K-Value**): نسبت تعادل  $(y_i/x_i)$  را نشان می‌دهد و از معادله کلی  $(\lambda - 1)$  به شکل زیر بیان می‌شود:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{\phi_i P} \quad (10-13)$$

$K_i$  معیاری از سبکی جزء  $i$  یعنی گرایش به تغلیظ آن در فاز بخار است. برای اجزای سبک  $K_i > 1$  و برای اجزای سنگین  $K_i < 1$  (تغلیظ در فاز مایع) است. مقدار  $K$  تابعی از  $P, T$  و ترکیب نسبی هر دو فاز است. مقدار  $K$  در نقطه بحرانی باید برابر یک شود.

**نکته:** برای قانون رایول داریم:  $K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P}$  و  $K_i$  بر مبنای قانون رایول، تنها تابع دما و فشار است.

### محاسبات تبخیر ناگهانی (Flash)

یک مول از مخلوطی با ترکیب نسبی کلی  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  را در دما و فشار معین در نظر بگیرید. اگر مخلوط به دو فاز در حال تعادل مایع و بخار تغییر یابد، محاسبه ترکیب فازهای مایع و بخار و مقدار کل هر فاز به صورت زیر انجام می‌گیرد:

$$\left. \begin{aligned} Z_i &= x_i L + y_i (1-L) \\ y_i &= K_i x_i, \sum x_i = 1 \end{aligned} \right\} \Rightarrow x_i = \frac{Z_i}{L + K_i (1-L)}, \quad \sum \frac{Z_i}{L + K_i (1-L)} = 1$$

با داشتن مقادیر  $K$  معادلات فوق به راحتی حل می‌گردند. اگر در سیستم  $P > P_b$  و  $T < T_b$  باشد، همه سیستم مایع خواهد بود که در

این حالت داریم  $\sum K_i Z_i = 1$  و اگر  $P < P_b$  و  $T > T_b$  همه سیستم به صورت بخار خواهد بود که در این حالت  $\sum \frac{Z_i}{K_i} = 1$

(زیروندهای  $b$  و  $d$  نقاط حباب و شبنم را نشان می‌دهند.)

**نکته:** همواره  $P_b > P_h$  و  $T_b < T_h$  می‌باشد.

### محاسبات نقطه آزوتروپ همگن

برای اثبات وجود یا عدم وجود آزوتروپ از کمیتی به نام ضریب فراریت نسبی  $(\alpha_{ik})$  استفاده می‌کنیم:

$$\alpha_{ik} = \frac{y_i/x_i}{y_k/x_k} \quad (10-14)$$

در فشارهای پایین با استفاده از معادله  $(10-12)$  داریم:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \Rightarrow \alpha_{ik} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\gamma_k P_k^{sat}}$$

$\alpha_{ik}$  تابعی پیوسته و یکنوا از  $x$  می‌باشد. این کمیت در آزیوتروپ، برابر یک می‌شود. مقادیر  $\alpha_{ik}$  را در  $x_i = 0$  و  $x_i = 1$  محاسبه می‌کنیم، اگر هر دو مقدار بزرگ‌تر یا هر دو مقدار کوچک‌تر از ۱ باشند، سیستم آزیوتروپ ندارد، ولی اگر یکی از آن‌ها بزرگ‌تر و دیگری کوچک‌تر از یک باشند، سیستم آزیوتروپ خواهد داشت.

چون در انحراف مثبت  $\gamma_i > 1$  و در انحراف منفی  $\gamma_i < 1$  می‌باشد، بنابراین، اگر  $\gamma_i^{\infty} > 1$  باشد آزیوتروپ سیستم (در صورت وجود) از نوع فشار ماکزیمم (نقطه جوش مینیموم) خواهد بود و اگر  $\gamma_i^{\infty} < 1$  سیستم ممکن است آزیوتروپ فشار مینیموم (نقطه جوش ماکزیمم) داشته باشد.

**نکته:** در نقطه آزیوتروپ:

$$\alpha_{ik}^{az} = \left( \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\gamma_k P_k^{sat}} \right)^{az} = 1 \Rightarrow \left( \frac{\gamma_i}{\gamma_k} \right)^{az} = \left( \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} \right)^{az} \quad (10-15)$$

روش‌های از بین بردن آزیوتروپ عبارتند از:

- ۱- تغییر دما برای سیستم‌های دما ثابت
- ۲- تغییر فشار برای سیستم‌های فشار ثابت
- ۳- اضافه کردن جزء سوم به سیستم، طوری که روی یکی از اجزای اولیه به طور انتخابی تأثیر متقابل داشته باشد. این ماده اضافه شده باید با اجزای اولیه امتزاج‌پذیر بوده و در نهایت به راحتی از آن‌ها جدا شود.

### محاسبات نقطه حباب و شبنم

در نقطه حباب، تنها یک حباب بخار داریم، بنابراین ترکیب فاز مایع همان ترکیب اولیه خوراک است. در نقطه شبنم نیز ترکیب فاز بخار با لحظه قبل از این نقطه تفاوتی نمی‌کند. محاسبات مربوط به این نقاط (مخصوصاً در مورد ما)، اغلب پیچیده بوده و نیاز به حدس و خطا دارند. اما با تقریب‌های مناسب ساده‌سازی انجام پذیر است. اگر قانون رایول صادق باشد، برای سیستمی با ترکیب نسبی کلی  $Z_1, Z_2, \dots$  داریم:

$$P_b = \sum Z_i P_i^{sat} \quad \text{الف) در نقطه حباب:}$$

$$P_d = \frac{1}{\sum \frac{Z_i}{P_i^{sat}}} \quad \text{ب) در نقطه شبنم:}$$

**نکته:** هر گاه سیستمی با دمای  $T$  و فشار  $P$  در ناحیه دو فاز واقع شود، در این حالت خواهیم داشت:  $P_d < P < P_b$  و  $T_b < T < T_d$ . همچنین با فرض قانون رایول برای این سیستم داریم:

$$\sum \frac{y_i}{K_i} < 1 < \sum x_i K_i$$

توجه: اگر فاز  $L_1$  از جزء  $A$  و فاز  $L_2$  از جزء  $B$  غنی باشد، در فاز  $L_1$  نسبت به جزء  $B$  و در فاز  $L_2$  نسبت به جزء  $A$  قانون هنری صادق خواهد بود که در این صورت، برای جزء دیگر هر فاز قانون رایول می‌تواند به کار رود. مثلاً در مورد فاز  $L_1$  خواهیم داشت:

$$\begin{cases} y_B P = x_B k_B \\ y_A P = x_A P_A^{sat} \end{cases} \Rightarrow P = (1 - x_A) k_B + x_A P_A^{sat}$$

**مثال ۱)** اگر یک مخلوط دوتایی از قانون رایولت پیروی کند، برای این که فشار نقطه جوش مخلوط دو برابر شود، در این صورت باید:

(۱) ترکیب جزء اول در فاز مایع دو برابر شود. (۲) درجه حرارت دو برابر شود.

(۳) فشار بخار اشباع جزء اول دو برابر شود. (۴) هیچ کدام

### «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل دهم»

۱ - پتانسیل شیمیایی آب مایع در  $-1^\circ\text{C}$  و تحت فشار اتمسفریک از پتانسیل شیمیایی یخ در فشار و درجه حرارت مشابه:  
(۱) کوچک‌تر است (۲) بزرگ‌تر است. (۳) مساوی است. (۴) 2 و 3

۲ - یک مخلوط دو تایی از A و B در حال تعادل مایع - بخار می‌باشند. فشار بخار اشباع اجزای A و B در درجه حرارت تعادل برابر با  $P_A^s = 1000\text{KPa}$  و  $P_B^s = 1500\text{KPa}$  بوده و ترکیب در حال تعادل جزء A در فاز مایع  $x_A = 0.4$  و در فاز بخار  $y_A = 0.1$  است. در صورتی که این مخلوط در فاز مایع به صورت مخلوط ایده‌آل باشد، نسبت ضریب فوگاسیته جزء A در فاز بخار به ضریب فوگاسیته جزء B در فاز بخار به کدام یک از مقادیر زیر نزدیک تر است؟

(۱)  $\frac{1}{4}$  (۲)  $\frac{4}{9}$  (۳)  $\frac{4}{9}$  (۴)  $\frac{9}{4}$

۳ - در  $25^\circ\text{C}$  حلالیت اتان در هپتانول نرمال در فشار 1 اتمسفر  $x = 0.02$  می‌باشد. فرض نمایید در این سیستم ضریب اکتیویته اتان از رابطه  $\ln(\gamma_E) = (1 - x_E)^2$  پیروی می‌نماید. اگر هپتانول غیر فرار باشد، مقدار  $K$  (K-value) اتان در  $25^\circ\text{C}$  تقریباً عبارت است از:

(۱)  $K = 25$  (۲)  $K = 18.77$  (۳)  $K = 29.2$  (۴) هیچ کدام

۴ - اگر فشار بخار ماده‌ای در شرایط عملیاتی یک فرایند که  $70^\circ\text{C}$  و  $1\text{atm}$  می‌باشد،  $3\text{Psia}$  باشد و ثابت تعادل را بتوان از قانون رایولت محاسبه نمود. کسر مولی این ماده در فاز بخار چقدر خواهد بود؟ (در صورتی که کسر مولی آن در فاز مایع 0.2 باشد)

(۱) 0.041 (۲) 0.062 (۳) 0.472 (۴) 0.537

۵ - برای یک مخلوط دو جزیی در فشار  $500\text{Psia}$  و دمای  $-60^\circ\text{F}$ ، مقادیر ضریب ثابت تعادل فازهای بخار و مایع (vapor - liquid equilibrium constants) برابر با 5.8 برای ماده سبک‌تر و 0.28 برای ماده سنگین‌تر می‌باشد. درصد مولی ماده سبک‌تر در فازهای بخار ( $y_1$ ) و مایع ( $x_1$ ) را در شرایط فوق حساب کنید.

(۱)  $x_1 = 75.4, y_1 = 13$  (۲)  $x_1 = 13, y_1 = 75.4$

(۳)  $x_1 = 5, y_1 = 50$  (۴)  $x_1 = 87, y_1 = 24.6$

۶ - مخلوطی از 20% مولی A و 80% مولی B را که در فاز مایع و در فشار  $0.1\text{MPa}$  قرار دارد، در فشار ثابت  $0.1\text{MPa}$  حرارت می‌دهیم. مخلوط در دمای  $94^\circ\text{C}$  به جوش می‌آید. ترکیب نسبی فاز بخار در نقطه شروع جوشش (bubble point) چیست؟ (فشار بخار اشباع A خالص در  $94^\circ\text{C}$  برابر با  $120\text{KPa}$  است. قانون رایولت در فاز مایع و قانون دالتون در فاز بخار صادق است).

(۱)  $y_A = 0.24, y_B = 0.76$  (۲)  $y_A = 0.42, y_B = 0.58$

(۳)  $y_A = 0.65, y_B = 0.35$  (۴)  $y_A = 0.83, y_B = 0.17$

۷ - در چه شرایطی مقدار ثابت تعادل  $K_i = \frac{y_i}{x_i}$  (نسبت کسر مولی در فاز بخار به کسر مولی در فاز مایع) برابر یک می‌شود؟

(۱) نقطه آزیوتروپ (۲) نقطه بحرانی مخلوط

(۳) جسم خالص در حالت دو فازی (۴) کلیه پاسخ‌های فوق

۸ - اطلاعات زیر در مورد سیستم کلروفرم (۱) و متانول (۲) در 50 درجه سانتیگراد موجود است:

$$P_1^{\text{sat}} = 0.667 \text{ atm} \quad , \quad \gamma_1^\infty = 2.3 \quad , \quad P_2^{\text{sat}} = 0.174 \text{ atm} \quad , \quad \gamma_2^\infty = 7$$

( $\gamma_i^\infty$ ) ضریب اکتیویته جزء i در حالت بی نهایت است ( کدامیک از بیان‌های زیر در مورد سیستم فوق، صادق است.

(۱) سیستم فوق در 50°C یک آزیوتروپ مینیمم فشار دارد.

(۲) سیستم فوق در 50°C یک آزیوتروپ ماکزیمم فشار دارد.

(۳) سیستم فوق در 50°C آزیوتروپ ندارد.

(۴) با استفاده از اطلاعات داده شده نمی‌توان وجود آزیوتروپ را تعیین کرد.

۹ - مخلوط دو جزئی A و B از قانون رایولت پیروی می‌کند. در صورتی که اطلاعات زیر در شرایط تعادل مایع - بخار برقرار باشد، درجه حرارت مخلوط را به دست آورید.

$$\ln P_A^s = \frac{1900}{T} \quad \text{و} \quad \ln P_B^s = \frac{1650}{T} \quad \text{و} \quad x_A = 0.5 \quad \text{و} \quad y_A = 0.75 \quad \text{( جزء مولی A در فاز بخار )}$$

در رابطه فوق فشار بخار اشباع ( $P^s$ ) بر حسب کیلو پاسکال و T بر حسب درجه کلون می‌باشد.

$$255.5\text{K} \quad (۲) \qquad 227.6\text{K} \quad (۱)$$

$$201.6\text{K} \quad (۳) \quad \text{(۴) اطلاعات داده شده کافی نیست}$$

۱۰ - مخلوط دو جزئی A و B دارای ترکیب کلی  $Z_A = 0.5$  می‌باشد. در صورتی که این مخلوط تبخیر ناگهانی (Flash) شود، در شرایط مشخصی از P و T ترکیب جزء A در فاز مایع  $x_A = 0.25$  و ترکیب جزء A در فاز بخار  $y_A = 0.75$  می‌باشد. در این شرایط چند درصد از کل مخلوط به صورت مایع خواهد بود؟

$$25\% \quad (۱) \qquad 50\% \quad (۲) \qquad 75\% \quad (۳) \qquad 90\% \quad (۴)$$

۱۱ - یک محلول آب نمک که محتوی 6 درصد مولی نمک است در فشار ثابت 0.1 مگاپاسکال تا نقطه جوش 105 درجه سانتیگراد حرارت داده می‌شود، بخار حاصل آب خالص و در تعادل با مایع فرض می‌شود. ضریب فعالیت (activity coefficient) آب در فاز مایع و در نقطه جوش چیست؟ فشار بخار آب خالص در 105 درجه سانتیگراد برابر 0.12 مگاپاسکال می‌باشد. فاز بخار گاز ایده‌آل فرض می‌شود.

$$0.98 \quad (۱) \qquad 0.89 \quad (۲) \qquad 0.78 \quad (۳) \qquad 0.96 \quad (۴)$$

۱۲ - ضریب فوگاسیته .....

(۱) هر جزء در نقطه آزیوتروپ برابر با یک می‌باشد.

(۲) معیار انحراف از محلول ایده‌آل می‌باشد.

(۳) هر گاز حقیقی همواره از یک کوچک‌تر است.

(۴) هر جزء در یک محلول چند جزئی ایده‌آل با ضریب فوگاسیته آن جزء به صورت خالص برابر است.

۱۳ - اگر یک مخلوط دو تایی دارای نقطه آزیوتروپ باشد، در نقطه آزیوتروپ کدامیک از روابط زیر بین مشخصه‌های فاز مایع و بخار برقرار است؟

- (۱) حجم مولی بخار = حجم مولی مایع  
(۲) پتانسیل شیمیایی بخار = پتانسیل شیمیایی مایع  
(۳) ضریب فوگاسیته بخار = ضریب فوگاسیته مایع  
(۴) هر سه

۱۴ - مخلوط دو تایی A و B در  $50^{\circ}\text{C}$  دارای نقطه آزیوتروپ هموزن می‌باشد. فشار بخار اشباع این مواد در  $50^{\circ}\text{C}$  به ترتیب برابر  $P_A^{\text{sat}}=150\text{mmHg}$  و  $P_B^{\text{sat}}=100\text{mmHg}$  بوده و ضمناً ضریب اکتیویته جزء A در نقطه آزیوتروپ  $(\gamma_A^{\text{az}})$  برابر با 1.2 می‌باشد. به ازای کدامیک از مقادیر فشار کل زیر، مخلوط دو تایی B و A در  $50^{\circ}\text{C}$  به صورت دو فازی نمی‌تواند باشد؟

- (۱) 110 mmHg  
(۲) 160 mmHg  
(۳) 170 mmHg  
(۴) 190 mmHg

۱۵ - مخلوط دو جزئی A و B با ترکیب کلی 50% مولی از جزء A و 50% مولی از جزء B ( $Z_A = Z_B = 0.5$ ) تحت فشار P و درجه حرارت T در حال تعادل مایع - بخار می‌باشد. ترکیب جزء A در فاز مایع 70% مولی و در فاز بخار 30% مولی می‌باشد. چند درصد مولی از کل مخلوط به صورت مایع می‌باشد؟

- (۱) 30  
(۲) 35  
(۳) 50  
(۴) 70

۱۶ - خروجی بالاسری یک برج تقطیر که کاملاً بخار می‌باشد، دارای 30% متان، 70% بوتان نرمال می‌باشد. اگر در  $80^{\circ}\text{F}$  فشار را به 150 psia افزایش دهیم، مقدار 75% از بخار متراکم شده و به صورت مایع با بخار در تعادل می‌باشد. اگر درصد اتان و بوتان در فاز مایع به ترتیب 10 و 90 درصد باشد، مقدار K برای اتان و بوتان کدامیک از اعداد زیر می‌باشد؟

- (۱) 0.2 و 0.111  
(۲) 1 و 0.111  
(۳) 0.1 و 0.01  
(۴) هیچ کدام

۱۷ - محلول حاوی 50% بوتان، 50% پنتان در درجه حرارت  $60^{\circ}\text{C}$  با بخارش در تعادل می‌باشد. ضرایب اکتیویته بوتان و پنتان به ترتیب 2.0 و 3.0 می‌باشد و فشار بخار آن‌ها به ترتیب 10 و 20 پوند بر اینچ مربع فرض می‌شود. با فرض ایده‌آل بودن فاز بخار، فشار کل و کسر مولی گاز بوتان در فاز بخار عبارتند از:

- (۱) 80 Psia و 0.5  
(۲) 40 Psia و 0.15  
(۳) 20 Psia و 0.25  
(۴) 40 Psia و 0.25

۱۸ - اگر فراریت عنصر A نسبت به عنصر B زیاد باشد، در درجه حرارت T تحت چه فشار کل، ترکیب درصد ماده A در فاز مایع  $(x_A)$  برابر با 0.1 خواهد بود؟ (در مخلوط دو تایی A و B). در درجه حرارت T، مقدار ثابت هنری عنصر

A،  $k_A = 2000\text{mmHg}$  و فشار بخار اشباع ماده B،  $P_B^{\text{s}} = 400\text{mmHg}$  می‌باشد.

- (۱) 400 mmHg  
(۲) 560 mmHg  
(۳) 1000 mmHg  
(۴) 2000 mmHg

۱۹ - یک محلول چند جزئی با بخار خود در حال تعادل می‌باشد. فاز بخار را ایده‌ال و فاز مایع را غیر ایده‌ال فرض می‌کنیم. اگر  $\gamma_i$  ضریب اکتیویته جزء  $i$  در فاز مایع باشد، فشار حباب (Bubble point) عبارت است از:

$$(P_i^{\text{sat}} = \text{فشار بخار جزء } i) \text{ (توجه: کسر مولی } i \text{ در فاز مایع } = x_i)$$

$$\frac{1}{\left(\sum_{i=1}^N y_i / P_i^{\text{sat}}\right)} \quad (۲)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (۱)$$

$$\frac{1}{\left(\sum_{i=1}^N y_i / P_i^{\text{sat}} \gamma_i\right)} \quad (۴)$$

$$\sum_{i=1}^N x_i / P_i^{\text{sat}} \quad (۳)$$

۲۰ - یک مخلوط 3 تایی A، B، C دارای مقادیر ثابت تعادل به صورت زیر می‌باشند (T درجه حرارت بر حسب سانتیگراد است)

$$K_A = \frac{40}{T} \text{ و } K_B = \frac{20}{T} \text{ و } K_C = \frac{10}{T} . \text{ نقطه جوش این مخلوط با ترکیب } 40\% \text{ وزنی } A, 30\% \text{ وزنی } B \text{ و } 30\% \text{ وزنی } C \text{ چه}$$

مقدار است؟

$$40^\circ \text{C} \quad (۴)$$

$$30^\circ \text{C} \quad (۳)$$

$$25^\circ \text{C} \quad (۲)$$

$$20^\circ \text{C} \quad (۱)$$

۲۱ - در یک محلول دو جزئی تعادل بخار-مایع برقرار است. اگر هر دو فاز بخار و مایع ایده‌ال فرض شود، اکتیویته ماده یک کدام

است؟ (مفروضات: فشار اشباع  $P_1^*$ ، فشار کل  $P$ ، کسر مولی در فاز بخار  $y_1$ ، کسر مولی در فاز مایع  $x_1$ )

$$y_1 P \quad (۲)$$

$$P / P^* \quad (۱)$$

$$(P_1 = \text{فشار جزئی ماده یک}) P_1 / P_1^* \quad (۴)$$

$$(P^* = \text{فشار مرجع}) x_1 P / P^* \quad (۳)$$

۲۲ - یک مخلوط دو گانه A و B در غلظت 84.2% A تولید آزیوتروپ می‌کند. فرض این‌که (بر حسب mmHg) فشار بخار

736.94، A و فشار بخار B، 455.86 باشد پارامترهای معادله Margules کدامند؟ مفروضات:

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2] \text{ و } \ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$$

$$A_{12} = 0.3373 \text{ و } A_{21} = 0.3455 \quad (۲)$$

$$A_{12} = 1.256 \text{ و } A_{21} = 0.3696 \quad (۱)$$

$$A_{12} = 0.3696 \text{ و } A_{21} = 0.883 \quad (۴)$$

$$A_{12} = 0.4566 \text{ و } A_{21} = 1.243 \quad (۳)$$

۲۳ - برای یک سیستم دوتایی در دمای T داریم:  $P_1^{\text{sat}} = 1.2 \text{ atm}$  و  $P_2^{\text{sat}} = 0.7 \text{ atm}$  و  $\gamma_1^\infty = 5$  و  $\gamma_2^\infty = 1.3$  کدام یک از گزینه‌های زیر

صحیح است؟

(۲) سیستم، دارای آزیوتروپ نیست.

(۱) سیستم حتماً دارای آزیوتروپ فشار ماکزیمم است.

(۴) ممکن است سیستم دارای آزیوتروپ باشد.

(۳) سیستم حتماً دارای آزیوتروپ فشار مینیمم است.

۲۴ - یک سیستم تعادلی دو فازی بخار - مایع متشکل از دو سازنده (۱) و (۲) در دمای  $60^\circ \text{C}$  و فشار کل P قرار دارد. ترکیب

نسبی فاز بخار در این شرایط  $y_1 = 0.731$  و  $y_2 = 0.269$  و فشارهای اشباع بخار دو سازنده (۱) و (۲) به ترتیب 572.8 و

210.6 میلی‌متر جیوه است. با فرض آنکه قوانین رایولت - دالتون در مورد این سیستم صادق باشند، فشار کل P چند mmHg

است؟

$$760 \quad (۴)$$

$$520 \quad (۳)$$

$$390 \quad (۲)$$

$$240 \quad (۱)$$

۲۵ - مخلوطی از دو سازنده A و B با ترکیب درصد مولی 50%-50% در فشار 0.1MPa و دمای محیط (30°C) قرار دارد. مخلوط را سرد می کنند تا در فشار ثابت 0.1MPa اولین ذره مایع حاصل شود (نقطه شبنم). در این نقطه فشار بخار سازنده A خالص 80 KPa است. ضرایب فعالیت هر دو سازنده برابر واحد فرض می شود. فشار بخار سازنده B خالص در نقطه شبنم تقریباً چیست؟

(۱) 60 KPa (۲) 80 KPa (۳) 130 KPa (۴) 200 KPa

۲۶ - کدام گزینه برای ثابت تعادلی فازهای بخار و مایع یک مخلوط قطبی صحیح است؟

$$K_i = \frac{(\gamma_i \phi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}})}{\hat{\phi}_i^{\text{v}} P} \quad (1)$$

$$P_i^{\text{sat}} = \text{فشار بخار جزء } i$$

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^{\text{l}}}{\hat{\phi}_i^{\text{v}}} \quad (2)$$

$$\phi_i = \text{ضریب فوگاسیته جزء } i$$

$$K_i = \frac{P}{P_i^{\text{sat}}} \quad (3)$$

$$\gamma_i = \text{ضریب اکتیویته جزء } i$$

$$K_i = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (4)$$

۲۷ - فشار بخار بنزن خالص (۱) و سیکلوهگزان (۲) در 40°C به ترتیب برابر با 182.6 و 184.5 میلی متر جیوه است. در دمای مذکور مخلوط تشکیل نقطه آزیوتروپ می دهد. کسر مولی بنزن در نقطه آزیوتروپ 0.494 است. اگر ضرایب اکتیویته مواد از معادله های  $\ln \gamma_2 = 0.862 x_1^2$  و  $\ln \gamma_1 = 0.862 x_2^2$  تبعیت کند. فشار کل در نقطه آزیوتروپ بر حسب میلی متر جیوه چقدر است؟

(۱) 196.2 (۲) 227.7 (۳) 208.2 (۴) 198.2

۲۸ - در یک سیستم تعادلی مایع - بخار دو گانه (VLE) در دمای 90°C و فشار یک اتمسفر قانون رایولت صادق است. در صورتی که  $P_1^{\text{sat}} = 1.343 \text{ atm}$  و  $P_2^{\text{sat}} = 0.535$  باشد مقدار  $x_1$  (مول جزیی سازنده اول در فاز مایع) چیست؟

(۱) 0.496 (۲) 0.667 (۳) 0.425 (۴) 0.575

۲۹ - یک مخلوط دو جزیی از A و B در حال تعادل بخار و مایع قرار دارد. فشار بخار اشباع آن ها در دمای تعادل به ترتیب  $P_A = 1000 \text{ KPa}$  و  $P_B = 1500 \text{ KPa}$  و کسر مولی A در فاز مایع و بخار به ترتیب  $x_A = 0.4$  و  $y_A = 0.1$  است. در صورتی که فاز مایع محلول ایده آل باشد، نسبت ضریب فوگاسیته A در فاز بخار ضریب فوگاسیته B در فاز بخار به کدام یک از اعداد زیر نزدیک تر است؟

(۱)  $\frac{1}{4}$  (۲)  $\frac{4}{9}$  (۳) 4 (۴)  $\frac{9}{4}$

۳۰ - برای مخلوط تولوین (۱) و اتانول (۲) در شرایط تعادل اطلاعات زیر موجود است:

$$T = 45^\circ \text{C} \quad , \quad P_1^{\text{sat}} = 75.4 \text{ mmHg} \quad , \quad x_1 = 0.7$$

$$P = 183 \text{ mmHg} \quad , \quad P_2^{\text{sat}} = 173 \text{ mmHg} \quad , \quad y_1 = 0.37$$

اکتیویته (فعالیت) تولوین در فاز مایع چیست؟

(۱) 2.184 (۲) 1.283 (۳) 2.24 (۴) 0.898

۳۱- در یک سیستم دو جزئی  $x_1 x_2 = \frac{g^E}{RT}$  است که در آن حالات استاندارد برای هر دو سازنده بر مبنای قانون لوییس راندال تعریف شده است.  $\hat{a}_1$  اکتیویته جزء (۱) در  $x_1 = 0.2$  برای حالت استاندارد بر مبنای قانون هنری با کدامیک از مقادیر زیر داده می‌شود؟

$$\hat{a}_1 = 0.383 \quad (۱) \quad \hat{a}_1 = 0.252 \quad (۲) \quad \hat{a}_1 = 0.077 \quad (۳) \quad \hat{a}_1 = 0.145 \quad (۴)$$

۳۲- ثابت تعادل برای ماده‌ای که فشار بخارش در شرایط تعادلی 0.5 atm و ضریب اکتیویته آن 1.5 می‌باشد، در فشار 2 atm چقدر است؟ (بخار این ماده را گاز ایده‌آل فرض نمایید).

$$3.121 \quad (۱) \quad 0.375 \quad (۲) \quad 0.612 \quad (۳) \quad 1.5 \quad (۴)$$

۳۳- در یک مخلوط دوتایی در حال تعادل مایع - بخار در مورد فوگاسیته کل فاز بخار و مایع کدام عبارت صحیح است؟

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

- (۱) در نقطه آزتوتروپ با هم برابر هستند.  
 (۲) همواره با هم برابر هستند.  
 (۳) هرگز با هم برابر نیستند.  
 (۴) فقط در دما و فشار یکسان با هم برابر هستند.

۳۴- اگر دو فاز مایع و بخار متشکل از چند سازنده در حالت تعادل داشته باشیم (VLE) در مورد فوگاسیته فاز مایع با فوگاسیته

(مهندسی شیمی بیوتکنولوژی سراسری - ۸۸)

فاز بخار کدام عبارت صحیح می‌باشد؟

- (۱) فوگاسیته فاز مایع تقریباً مساوی فوگاسیته فاز بخار است.  
 (۲) فقط در بعضی حالات خاص می‌توانند با هم برابر باشند.  
 (۳) همیشه و دقیقاً با هم برابرند.  
 (۴) هرگز با هم برابر نمی‌شوند.



$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \Rightarrow y_1 = \frac{0.5 \times 2 \times 10}{40} = 0.25$$

۱۸ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

با توجه به پایین بودن فشارها فاز بخار را می توان آرمانی فرض کرد:

$$\hat{f}_A = x_A k_A, \quad \hat{f}_A^v = y_A P \Rightarrow y_A P = x_A k_A$$

قانون لوییس راندال را نیز برای جزء B در نظر می گیریم:

$$y_B P = x_B P_B^{\text{sat}} \Rightarrow P = x_A k_A + x_B P_B^{\text{sat}} = 560 \text{ mmHg}$$

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \Rightarrow P = \sum x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}$$

۱۹ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

۲۰ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

در نقطه حباب ترکیب فاز مایع همان ترکیب مخلوط اولی است. یعنی:

$$x_1 = 0.4, x_2 = 0.3, x_3 = 0.3$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \Rightarrow \sum y_i = \sum K_i x_i = 1 \Rightarrow 0.4 \times \frac{40}{T} + 0.3 \times \frac{20}{T} + 0.3 \times \frac{10}{T} = 1 \Rightarrow$$

$$T = 25^\circ \text{C}$$

۲۱ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

اگر هر دو فاز بخار و مایع را ایده آل فرض کنیم، می توان نوشت:

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}} = x_1 P_1^\circ \rightarrow x_1 = \frac{y_1 P}{P_1^\circ} = \frac{P_1}{P_1^\circ}$$

$$\hat{a}_1 = x_1 = \frac{P_1}{P_1^\circ}$$

اما در محلول ایده آل  $\hat{a}_1 = x_1$  پس:

۲۲ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \xrightarrow{x_1 = y_1} \gamma_1^{\text{az}} = \frac{P^{\text{az}}}{P_1^{\text{sat}}}, \quad \gamma_2^{\text{az}} = \frac{P^{\text{az}}}{P_2^{\text{sat}}}$$

برای ادامه حل باید  $P^{\text{az}}$  را داشته باشیم؛ که در صورت مسئله ذکر نشده است. اگر فشار نقطه آزبوتروپ 760 mmHg فرض شود، خواهیم داشت:

$$\gamma_1^{\text{az}} = 1.031, \quad \gamma_2^{\text{az}} = 1.667, \quad x_1 = 0.842, \quad x_2 = 0.158$$

با جای گذاری مقادیر فوق در معادلات  $\ln \gamma_2$  و  $\ln \gamma_1$  ضرایب مارگولس محاسبه می شوند:

$$A_{12} = 0.3696, \quad A_{21} = 0.883$$

۲۳ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$\alpha_{12} = \frac{\gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{\gamma_2 P_2^{\text{sat}}}$$

$$x_1 = 0 \rightarrow \gamma_1 = \gamma_1^\infty = 5, \quad \gamma_2 = 1, \quad \alpha_{12} = \frac{5 \times 1.2}{0.7} = 8.57$$

$$x_1 = 1 \rightarrow \gamma_1 = 1, \quad \gamma_2 = \gamma_2^\infty = 1.3, \quad \alpha_{12} = \frac{1.2}{1.3 \times 0.7} = 1.318$$

چون هر دو مقدار حدی  $\alpha_{12}$  بزرگ تر از یک هستند، پس، سیستم آزبوتروپ ندارد.

۲۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$y_2 P = x_2 P_2^{\text{sat}} \rightarrow x_2 = y_2 \frac{P}{P_2^{\text{sat}}} \quad (1)$$

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}} \rightarrow P = \frac{P_1^{\text{sat}}}{y_1} \cdot x_1 = \frac{P_1^{\text{sat}}}{y_1} (1 - x_2) \quad (2)$$

حال رابطه (۱) را در (۲) قرار می‌دهیم:

$$P = \frac{P_1^{\text{sat}}}{y_1} \left( 1 - \frac{y_2}{P_2^{\text{sat}}} P \right) \rightarrow P = \frac{P_1^{\text{sat}} \cdot P_2^{\text{sat}}}{y_1 P_2^{\text{sat}} + y_2 P_1^{\text{sat}}}$$

با جای‌گذاری مقادیر مربوطه خواهیم داشت:

$$P = 391.62 \text{ mmHg}$$

۲۵ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

$$y_A = y_B = 0.5$$

در نقطه شبنم، ترکیب فاز بخار، هنوز چندان تغییر نکرده است. پس:

$$x_A P_A^{\text{sat}} = y_A \cdot P \rightarrow \frac{y_A \cdot P}{P_A^{\text{sat}}} = \frac{0.5 \times 0.1 \times 10^3}{80} = 0.625$$

$$x_B P_B^{\text{sat}} = y_B P \rightarrow P_B^{\text{sat}} = \frac{0.5 \times 0.1 \times 10^3}{0.375} \rightarrow P_B^{\text{sat}} = 133.33 \text{ KPa}$$

که به جواب گزینه (۳)، 130 KPa نزدیک تر است.

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \rightarrow y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \hat{\phi}_i^l P \Rightarrow K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v}$$

۲۶ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۲۷ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$x_1 P_1^{\text{sat}} \gamma_1 = y_1 P \xrightarrow{x_1 = y_1} P^{\text{az}} = \gamma_1 P_1^{\text{sat}}$$

$$\gamma_1 = e^{0.862 x_1^2} \rightarrow \gamma_1 = 1.247, \quad P^{\text{az}} = 227.7 \text{ mmHg}$$

۲۸ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\left. \begin{array}{l} y_1 P_1 = x_1 P_1^{\text{sat}} \\ y_2 P_1 = x_2 P_2^{\text{sat}} \end{array} \right\} \rightarrow P_1 = x_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 P_2^{\text{sat}} = x_1 P_1^{\text{sat}} + (1 - x_1) P_2^{\text{sat}}$$

$$x_1 = \frac{P - P_2^{\text{sat}}}{P_1^{\text{sat}} - P_2^{\text{sat}}} \rightarrow x_1 = \frac{1 - 0.535}{1.343 - 0.535} = 0.575$$

۲۹ - گزینه ۳ صحیح می‌باشد.

از آن‌جا که فاز مایع، محلول ایده‌آل می‌باشد، می‌توان نوشت:

$$\left. \begin{array}{l} y_A \hat{\phi}_A^v P = x_A P_A^{\text{sat}} \\ y_B \hat{\phi}_B^v P = x_B P_B^{\text{sat}} \end{array} \right\} \rightarrow \frac{\hat{\phi}_A^v}{\hat{\phi}_B^v} = \frac{x_A P_A^{\text{sat}} \cdot y_B}{x_B P_B^{\text{sat}} \cdot y_A}$$

$$\frac{\hat{\phi}_A^v}{\hat{\phi}_B^v} = \frac{0.4 \times 1000 \times 0.9}{0.6 \times 1500 \times 0.1} = 4$$

۳۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$\hat{a}_1 = \frac{\hat{f}_1}{f_1^0} \left\{ \begin{array}{l} \hat{f}_1^0 = f_1^{\text{sat}} = P_1^{\text{sat}} = 75.4 \text{ mmHg} \\ \hat{f}_1 = y_1 P = 0.37 \times 183 = 67.71 \text{ mmHg} \end{array} \right.$$

با جای‌گذاری مقادیر فوق خواهیم داشت:

$$\hat{a}_1 = \frac{67.71}{75.4} = 0.898$$

۳۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$$\hat{a}_1 = \frac{\hat{f}_1}{f_1^0} = \frac{x_1 \gamma_1 f_1^0}{f_1^0} \rightarrow \hat{a}_1 = x_1 \gamma_1 = x_1 e^{x_1^2} \rightarrow \hat{a}_1 = 0.2 e^{0.64} = 0.38$$

۳۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

$$P^{\text{sat}} = 0.5 \text{ atm}, \gamma = 1.5, P = 2 \text{ atm}, \phi = 1$$

$$yP = xP^{\text{sat}}\gamma \rightarrow K = \frac{y}{x} = \frac{\gamma P^{\text{sat}}}{P} = \frac{1.5 \times 0.5}{2} = 0.375$$

۳۳ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

در حالت تعادل داریم:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$$

$$\ln f^L = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}, \quad \ln f^V = \sum y_i \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i}$$

$$\text{if } f^L = f^V \Rightarrow x_i = y_i \text{ فقط در نقطه آزوتروپ}$$

۳۴ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

همان طور که در سوال قبل اثبات شد، فقط در نقطه آزوتروپ است که فوگاسیته کل فاز بخار و مایع با هم برابرند.

## فصل یازدهم

### تبادل واکنش‌های شیمیایی

در توسعه یک واکنش شیمیایی تجاری توسط یک مهندس شیمی اولین قدم، بررسی تأثیر متغیرهای قابل کنترل بر روی پیشرفت و میزان انجام واکنش می‌باشد. مثلاً به منظور تعیین چگونگی تأثیر مدت حضور واکنش‌دهنده‌ها در ظرف واکنش بر میزان تبدیل آن‌ها به محصولات مطلوب، داده‌هایی لازم می‌باشند. این موضوع به سرعت واکنش وابسته است. دما، فشار و ترکیب نسبی مواد اولیه، هم بر سرعت واکنش و هم بر تبدیل تعادلی اثر می‌گذارند. در محاسبه تبدیل تعادلی به ترکیبی از معادلات بنیادی تبادل واکنش‌ها، اصل بقای جرم و اصل بقای انرژی نیاز داریم. در نتیجه، برای توسعه یک واکنش شیمیایی، هم سنتیک و هم ترمودینامیک را باید مد نظر قرار داد.

#### مختصه واکنش

یک واکنش شیمیایی را در حالت کلی می‌توان به صورت زیر نشان داد:

$$\sum v_i A_i = 0 \quad (11-1)$$

که  $A_i$  فرمول‌های شیمیایی و  $v_i$  اعداد استوکیومتری نامیده می‌شوند که از لحاظ عددی، برابر ضرایب استوکیومتری مربوطه می‌باشند. مقادیر  $v_i$  برای واکنش‌دهنده، منفی و برای محصول، مثبت می‌باشد.

مختصه واکنش  $\varepsilon$  (که درجه پیشرفت واکنش نیز گفته می‌شود) نشان‌گر میزان انجام واکنش بوده و چنین تعریف می‌گردد:

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{v_i} \quad (11-2)$$

که مقدار  $\varepsilon$  در یک حالت خاص (مثلاً حالت اولیه اجزای ورودی قبل از واکنش) صفر قرار داده می‌شود. در حالت تبادل  $\varepsilon$  نشان‌گر تبدیل تعادلی بوده و تابعی از دما و فشار و نسبت خوراک است. رابطه  $\varepsilon$  با ترکیب نسبی چنین است:  $(v = \sum v_i)$

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_{i_0} + v_i \varepsilon}{n_0 + \varepsilon v} \quad (11-3)$$

که در رابطه فوق  $n_{i_0}$  مقدار مول اولیه  $i$  ورودی و  $n_0$  کل مول‌های ورودی در آغاز است. اگر واحد  $v_i$  ها را مول بگیریم  $\varepsilon$  کمیتی بی‌بعد می‌شود، اما اگر  $v_i$  ها را بی‌بعد بگیریم  $\varepsilon$  بر واحد مول خواهد شد و در این حالت  $\Delta\varepsilon=1$  معادل تولید  $v_i$  مول از هر محصول و مصرف  $v_i$  مول از هر واکنش‌دهنده است و این معنی را با مول واکنش بیان می‌کنیم.

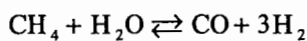
اگر تعداد  $r$  واکنش مستقل داشته باشیم، برای هر واکنش داریم:

$$\sum_i v_{ij} A_i = 0 \quad (j=1, 2, \dots, r) \quad (11-4)$$

که برای هر واکنش یک مختصه  $\varepsilon_j$  به صورت  $dn_i = \sum_j v_{ij} d\varepsilon_j$  تعریف می‌شود و خواهیم داشت:

$$n_i = n_{i_0} + \sum_{j=1}^r v_{ij} d\varepsilon_j \quad (11-5)$$

**مثال ۱:** برای سیستمی که در آن واکنش زیر انجام می‌شود:



اگر مقادیر  $\text{CH}_4$ ،  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  در ابتدا به ترتیب 2، 1، 1 و 4 گرم مول باشد روابطی برای تعداد مول‌های  $n_i$  و اجزای مولی  $y_i$  به صورت توابعی از  $\varepsilon$  تعیین کنید.

**حل:** از معادله (۱۱-۲) می‌توان نوشت:

$$\frac{dn_{\text{CH}_4}}{-1} = \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{-1} = \frac{dn_{\text{CO}}}{1} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{3} = d\varepsilon$$

با انتگرال‌گیری از هر یک از چهار معادله، که  $\varepsilon$  را به  $n_i$  مرتبط می‌کنند، معادلات زیر حاصل می‌شوند:

$$\int_2^{n_{\text{CH}_4}} dn_{\text{CH}_4} = -\int_0^\varepsilon d\varepsilon \rightarrow n_{\text{CH}_4} = 2 - \varepsilon$$

$$\int_1^{n_{\text{H}_2\text{O}}} dn_{\text{H}_2\text{O}} = -\int_0^\varepsilon d\varepsilon \rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \varepsilon$$

$$\int_1^{n_{\text{CO}}} dn_{\text{CO}} = \int_0^\varepsilon d\varepsilon \rightarrow n_{\text{CO}} = 1 + \varepsilon$$

$$\int_4^{n_{\text{H}_2}} dn_{\text{H}_2} = 3 \int_0^\varepsilon d\varepsilon \rightarrow \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n = 8 + 2\varepsilon} = 4 + 3\varepsilon$$

از معادله (۱۱-۳) نیز می‌توان نوشت:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{2-\varepsilon}{8+2\varepsilon}, \quad y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-\varepsilon}{8+2\varepsilon}, \quad y_{\text{CO}} = \frac{1+\varepsilon}{8+2\varepsilon}, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{4+3\varepsilon}{8+2\varepsilon}$$

## معیار تعادل در واکنش‌ها

برای هر واکنش،  $G'$  بر اساس  $\varepsilon$ ،  $T$  و  $P$  تعیین می‌شود. برای یک واکنش تکی در حال تعادل  $\left(\frac{\partial G'}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = 0$  می‌باشد که

متناظر با مقدار  $\varepsilon_e$  است، یعنی حالت تعادلی یک سیستم در  $T$  و  $P$  ثابت حالتی است که برای آن انرژی آزاد کل گیبس نسبت به تمام تغییرات ممکن، حداقل باشد. با نوشتن معادله  $G'$  (بر حسب  $T$  و  $P$  و  $\varepsilon$ ) این شرط چنین بیان می‌گردد:

$$\sum v_i \mu_i = 0, \quad \mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \Rightarrow \sum v_i G_i^\circ + RT \sum \ln \hat{a}_i^{v_i} = 0 \rightarrow \ln \prod \hat{a}_i^{v_i} = \frac{-\sum v_i G_i^\circ}{RT} \quad (11-6)$$

بالاوند (o) نشان‌گر حالت استاندارد است، که در این‌جا به صورت حالت i خالص در دمای سیستم، ولی در فشار ثابت تعریف می‌شود. با توجه به معادلات فوق، ثابت تعادل واکنش K چنین تعریف می‌گردد:

$$K = \prod \hat{a}_i^{\nu_i} \quad (11-7)$$

$$-RT \ln K = \sum \nu_i G_i^\circ = \Delta G^\circ \quad (11-8)$$

که  $\Delta G^\circ$  تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش خوانده می‌شود.

نکته: حالت‌های استاندارد دلخواهند، اما همیشه باید در دمای تعادلی T باشند و در ضمن برای یک جزء خالص، حالت استاندارد برای  $G_i^\circ$  باید با حالت استاندارد برای  $f_i^\circ$  یکی باشد.

حالات استاندارد معمول چنین هستند:

۱- برای گازها؛ معمولاً حالت استاندارد به صورت گاز آرمانی i خالص در فشار 1 atm فرض می‌شود:

$$f_i^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow \hat{a}_i = f_i \Rightarrow K = \prod \hat{f}_i^{\nu_i} \quad \text{بنابراین:}$$

که  $\hat{f}_i$  باید بر حسب atm باشد.

۲- برای جامدات و مایعات؛ حالت استاندارد، معمولاً جامد یا مایع خالص در 1 atm و در دمای سیستم است. در این حالت، مقدار

$F_i$  احتمالاً برابر 1 atm نیست.

نکته: ثابت تعادل K بی‌بعد بوده و برای واکنش معین و حالت‌های استاندارد معین، فقط تابعی از دماست.

برای یک خاصیت کلی M، تغییرات خاصیت استاندارد واکنش برابر است با:

$$\Delta M^\circ = \sum \nu_i M_i^\circ$$

این کمیت برای یک واکنش معین فقط تابعی از دما و مستقل از فشار و ترکیب نسبی تعادل است.  $\Delta M^\circ$  برای برخی خاصیت‌ها چنین است:

$$\Delta S^\circ = -\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT}, \quad \Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dT}, \quad \Delta C_p^\circ = \frac{d(\Delta H^\circ)}{dT} \quad (11-9)$$

## اثر دما بر ثابت تعادل

با توجه به این که دمای حالت استاندارد، دمای مخلوط تعادلی است، تغییرات خواص استاندارد واکنش، نظیر  $\Delta G^\circ$  و  $\Delta H^\circ$  با دمای تعادلی تغییر می‌کنند. وابستگی  $\Delta G^\circ$  به دما توسط رابطه (۱۱-۹) بیان می‌شود که می‌توان آن را به شکل زیر نیز نوشت:

$$\frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (11-11)$$

- اگر  $\Delta H^\circ < 0$ ، واکنش گرمازا است و K با افزایش T، کاهش می‌یابد.

- اگر  $\Delta H^\circ > 0$ ، واکنش گرماگیر است و با افزایش دما، افزایش می‌شود.

با استفاده از رابطه (۱۱-۱۱) می‌توان تغییر K با دما را محاسبه نمود:

$$\ln K = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + C_1, \quad \Delta H^\circ = \int \Delta C_p^\circ dT + \Delta H_0 \quad (11-12)$$

$\Delta H_0$  و  $C_1$  ثابت‌های انتگرال‌گیری هستند. اگر ظرفیت‌های گرمایی مولی به صورت توابعی از T برای هر جزء معلوم باشند، انتگرال‌گیری به راحتی انجام می‌شود.

اگر بتوان  $\Delta H$  را نسبت به دما ثابت گرفت، معادله (۱۱-۱۱) به راحتی حل خواهد شد و خواهیم داشت:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11-13)$$

معمولاً برای محاسبه  $K$  از انرژی گیبس استاندارد تشکیل ( $\Delta G_f^\circ$ ) و آنتالپی استاندارد تشکیل ( $\Delta H_f^\circ$ ) استفاده می‌شود، زیرا این مقادیر، اغلب به صورت جدول‌بندی شده موجود هستند.

نکته: برای واکنش‌های سری، ثابت تعادل کلی، برابر حاصل ضرب ثابت‌های تعادلی تک‌تک واکنش‌هاست. یعنی:

$$K = \prod K_i$$

### روابط بین ثابت‌های تعادل و ترکیب نسبی

**الف) واکنش‌های فاز گاز:** اگرچه ثابت‌های تعادل برای واکنش‌های فاز گاز، از معادله (۸ - ۱۱) به کمک داده‌های حالت‌های استاندارد تعیین می‌شوند، ولی  $K$  را می‌توان به وسیله رابطه زیر به فوگاسیته‌های اجزای سازنده در حالت تعادلی حقیقی مخلوط، مربوط ساخت:

$$K = \prod \hat{f}_i^{v_i} \quad (11-14)$$

اما  $\hat{f}_i$  را می‌توان از معادله زیر برحسب فوگاسیته، فشار و ترکیب نسبی وارد کرد:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (11-15)$$

حال معادله (۱۱-۱۴) را می‌توان چنین نوشت:

$$\prod (y_i \hat{\phi}_i)^{v_i} = P^{-v} K \quad (11-16)$$

که  $v = \sum v_i$  می‌باشد و  $P$  و  $\hat{f}_i$  برحسب (atm) هستند. اگر مخلوط گازی، یک محلول آرمانی باشد:

$$\hat{\phi}_i = \phi_i \Rightarrow K = P^v \prod (y_i \phi_i)^{v_i} \quad (11-17)$$

اگر فشار به اندازه کافی پایین یا دما به اندازه کافی بالا باشد، مخلوط گازی را می‌توان گاز آرمانی در نظر گرفت و خواهیم داشت:

$$\hat{\phi}_i = 1 \Rightarrow K = P^v \prod y_i^{v_i} \quad (11-18)$$

رابطه فوق، در محاسبات ما کاربرد بسیار زیادی خواهد داشت، حاصل ضرب  $\prod y_i^{v_i}$  را با  $K_p$  نشان می‌دهند که مقدارش همواره مثبت است. اثر دما و فشار بر روی پیشرفت واکنش از معادلات فوق به دست می‌آید که نتایج آن به شرح زیر است:

۱- اگر در یک دمای معین  $\Delta H_f^\circ > 0$  باشد (واکنش استاندارد گرماگیر)، افزایش دما در فشار ثابت، موجب افزایش  $\varepsilon_e$  پیشرفت واکنش به سمت راست می‌گردد. اگر  $\Delta H_f^\circ < 0$  باشد، عکس این مطلب رخ می‌دهد:

$$\Delta H_f^\circ > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P > 0 \quad (11-19)$$

$$\Delta H_f^\circ < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T} \right)_P < 0 \quad (11-20)$$

۲- اگر  $v = \sum v_i < 0$  باشد، افزایش  $P$  در  $T$  ثابت موجب افزایش  $\varepsilon_e$  می‌شود و واکنش به سمت راست پیش می‌رود. اگر  $v > 0$  باشد، قضیه عکس می‌شود. (این بیان، معادل اصل لوشاتلیه است که می‌گوید: افزایش فشار واکنش را به سمت خجتم کمتر پیش می‌برد)

$$v < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial P} \right)_T > 0, \quad v > 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \varepsilon_c}{\partial P} \right)_T < 0 \quad (11-21)$$

(ب) واکنش‌های فاز مایع: برای واکنش‌های فاز مایع به معادله بنیادی K بر حسب فعالیت‌ها، معادله (۱۱-۷) باز می‌گردیم:

$$K = \prod \hat{a}_i^{v_i}$$

معمول‌ترین حالت استاندارد برای مایعات، حالت مایع خالص در دمای سیستم و فشار 1 atm است. از طرف دیگر روابط زیر را داریم:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0}, \quad \gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i}$$

لذا، رابطه فعالیت را می‌توان چنین نوشت:

$$\hat{a}_i = \frac{\gamma_i x_i f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right) \quad (11-22)$$

در رابطه بالا  $f_i$  فوگاسیته مایع خالص  $i$  در دما و فشار مخلوط تعادلی است. نظر به این‌که فوگاسیته مایعات، تابع ضعیفی از فشار می‌باشد؛ نسبت  $\frac{f_i}{f_i^0}$  غالباً برابر یک در نظر گرفته می‌شود، ولی می‌توان مقدار دقیق آن را نیز حساب کرد:

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (T \text{ ثابت})$$

چون برای مایعات و جامدات  $V_i$  با فشار تغییر زیادی نمی‌کند، انتگرال از رابطه بالا از فشار 1 atm تا P نتیجه زیر را می‌دهد:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{V_i (P-1)}{RT} \quad (11-23)$$

با استفاده از معادلات (۱۱-۲۲) و (۱۱-۲۳) معادله (۱۱-۷) را می‌توان چنین نوشت:

$$K = \left[ \prod (x_i \gamma_i)^{v_i} \right] \exp \left[ \frac{(P-1)}{RT} \sum v_i V_i \right] \quad (11-24)$$

اگر فشار خیلی بالا نباشد  $\left( \frac{f_i}{f_i^0} = 1 \right)$  و معادله (۱۱-۲۴) را می‌توان به شکل زیر نوشت:

$$K = \prod (x_i \gamma_i)^{v_i} \quad (11-25)$$

- اگر مخلوط تعادلی یک محلول آرمانی باشد:

$$\gamma_i^{\text{id}} = 1 \Rightarrow K^{\text{id}} = \prod x_i^{v_i} \quad (11-26)$$

رابطه فوق، قانون اثر جرم نامیده می‌شود. رابطه فوق، برای محلول‌های آرمانی بوده و برای محلول‌های حقیقی، نتایج ضعیفی دارد.

- استفاده از حالات استاندارد حقیقی و مجازی: برای اجزایی که با غلظت بالا حضور دارند،  $\hat{a}_i = x_i$  فرض می‌شود و برای اجزایی با غلظت کم از قانون هنری استفاده می‌شود. این روش بر مبنای استفاده از حالات استاندارد مجازی می‌باشد. حالت استاندارد ماده حل شده هنگامی حالت مجازی تلقی می‌شود که ماده حل شده تا مولالیتۀ یک، از قانون هنری پیروی کند. بنابراین:

$$\hat{f}_i = k_i m_i, \quad f_i^0 = k_i \Rightarrow \hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^0} = m_i \quad (11-27)$$

(ج) فاز جامد: برای فاز جامد  $\hat{a}_i = 1$  می‌باشد. یعنی فرض می‌شود که فاز جامد خالص است.

مثال (۲) برای واکنش  $\text{CO}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(g)}$  نحوه تغییرات درجه پیشرفت واکنش ( $\varepsilon$ ) نسبت به فشار چگونه است؟

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T \leq 0 \quad (۴) \quad \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T \geq 0 \quad (۳) \quad \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T < 0 \quad (۲) \quad \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T > 0 \quad (۱)$$

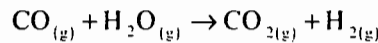


حل: با استفاده از رابطه (۱۱-۲۱) می توان نوشت:

$$v = \sum v_i = 1 - 1 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2} \rightarrow \left( \frac{\partial \epsilon_c}{\partial P} \right)_T > 0$$

لذا، گزینه ۱ صحیح می باشد.

مثال (۳) برای واکنش جابه جایی گاز - آب:



مقدار ثابت تعادل  $k$  در دما و فشار  $1530^\circ\text{F}$  و  $1 \text{ atm}$  برابر ۱ می باشد. اگر ۱ مول بخار و ۱ مول  $\text{CO}$  در شرایط بالا با هم واکنش دهند درصد تبدیل تعادلی برابر است با:

0.5 (۴)

0.4 (۳)

0.3 (۲)

0.2 (۱)

حل: از روابط (۱۱-۲) و (۱۱-۳) می توان نوشت:

$$\frac{dn_{\text{CO}}}{-1} = \frac{dn_{\text{H}_2\text{O}}}{-1} = \frac{dn_{\text{CO}_2}}{1} = \frac{dn_{\text{H}_2}}{1} = d\epsilon$$

$$n_{\text{CO}} = 1 - \epsilon_c \rightarrow y_{\text{CO}} = \frac{1 - \epsilon_c}{2}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \epsilon_c \rightarrow y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \epsilon_c}{2}$$

با انتگرال گیری از معادلات بالا می توان نوشت:

$$n_{\text{CO}_2} = \epsilon_c \rightarrow y_{\text{CO}_2} = \frac{\epsilon_c}{2}$$

$$n_{\text{H}_2} = \epsilon_c \rightarrow y_{\text{H}_2} = \frac{\epsilon_c}{2}$$

$$n = \sum n_i = 2$$

از معادله (۱۱-۱۸) نیز داریم:

$$\frac{y_{\text{H}_2} \cdot y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}} = K = 1 \rightarrow \frac{\epsilon_c^2}{(1 - \epsilon_c)^2} = 1 \rightarrow \epsilon_c = 0.5$$

لذا گزینه (۴) صحیح می باشد.

مثال (۴) واکنش شیمیایی  $\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$  در دمای  $500^\circ\text{C}$  و فشار یک اتمسفر انجام می گیرد. اگر دمای واکنش را به بیش از  $500^\circ\text{C}$  افزایش دهیم، چه تأثیری بر روی پیشرفت واکنش خواهد داشت. اطلاعات زیر در اختیار می باشد.

ماده	$\Delta G_f^0$	$\Delta H_f^0$
$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	- 48340	- 58940
$\text{CO}_{(g)}$	- 44090	- 26490
$\text{CO}_{2(g)}$	- 94540	- 94230

$\Delta G_f^0$  و  $\Delta H_f^0$  هر دو بر حسب (cal/gmol) می باشند.

(۲) افزایش می یابد.

(۱) کاهش می یابد.

(۴) اطلاعات بیش تری مورد نیاز است.

(۳) تغییر نمی کند.

حل:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{f, \text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{f, \text{CO}}^\circ - \Delta H_{f, \text{H}_2\text{O}}^\circ = -94230 + 58940 + 26490 = -8800 \frac{\text{cal}}{\text{gr} \cdot \text{mol}}$$

با استفاده از معادله (۲۰-۱۱) می‌توان نوشت:

$$\Delta H^\circ < 0 \Rightarrow \left( \frac{\partial \epsilon_c}{\partial T} \right)_P < 0$$

گزینه (۱) صحیح می‌باشد.

### قاعده فاز

برای سیستم‌های همراه با واکنش شیمیایی مستقل، به ازای هر واکنش مستقل از معادله (۶-۱۱) یک رابطه بین متغیرهای قاعده فاز (که  $P$ ،  $T$  و ترکیب‌های نسبی فازها هستند) ایجاد می‌شود. بنابراین، اگر در سیستمی  $r$  واکنش شیمیایی مستقل انجام گیرد قاعده فاز چنین نوشته می‌شود:

$$F = 2 - \pi + N - r \quad (11-28)$$

اگر محدودیت‌های خاصی به سیستم تحمیل شوند که براساس آن‌ها معادلات بیش‌تری بین متغیرهای قاعده فاز به‌دست آید، این معادلات نیز باید در قاعده فاز منظور شوند. اگر تعداد معادله‌های حاصل از محدودیت‌های خاص،  $s$  باشد خواهیم داشت:

$$F = 2 - \pi + N - r - s \quad (11-29)$$

$S$  می‌تواند ترکیب، دما، فشار، روابط استوکیومتری واکنش و ... باشد.

در سیستم‌های همراه با واکنش شیمیایی مسأله اصلی تعیین تعداد واکنش‌های مستقل است که برای سیستمی مرکب از چند ترکیب شیمیایی با نوشتن واکنش‌های تشکیل اجزای مرکب موجود در سیستم و حذف عناصر غیرموجود در آن تعیین می‌شود. رابطه زیر نیز همواره برقرار است:

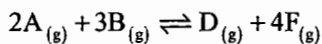
تعداد عناصر تشکیل دهنده‌ای که به صورت عناصر حضور ندارند - تعداد ترکیبات حاضر در سیستم  $r \geq$

### «تست‌های طبقه‌بندی شده فصل یازدهم»

۱ - برای سیستم در حال تعادل،  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  درجه آزادی چقدر است؟

(۱) یک (۲) دو (۳) سه (۴) چهار

۲ - برای واکنش زیر که مواد اولیه و محصولات همه حالت گازی دارند، افزایش فشار کدام تأثیر را در پی خواهد داشت؟



(۱) درصد محصولات زیاد می‌شود. (۲) هیچ‌گونه تأثیری ندارد.  
(۳) درصد محصولات کاهش می‌یابد. (۴) فشار زیاد ثابت تعادل را تغییر می‌دهد.

۳ - در مورد مخلوط گازی تشکیل شده از سه جزء نرمال پنتان، ایزوپنتان، نیوپنتان، درجه آزادی سیستم را تعیین کنید. (توجه:

سه جزء فوق ایزومرهای یکدیگر بوده و در حال تعادل شیمیایی با هم هستند.)

(۱) 2 (۲) 1 (۳) 3 (۴) صفر

۴ - واکنش گازی  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$  در فشار 5 atm و در حضور 2 mol ماده بی‌اثر مانند  $(\text{N}_2)$  انجام می‌شود. با فرض

این‌که مخلوط گازی را ایده آل بدانیم و در ابتدا یک مول A و یک مول B داشته باشیم، درصد تبدیل تعادلی چقدر است؟  
(K=1)

(۱)  $\epsilon_c = 1$  (۲)  $\epsilon_c = 0.67$  (۳)  $\epsilon_c = 0.5$  (۴)  $\epsilon_c = 0.33$

۵ - کلرور آمونیوم جامد، به طریق جزئی در اثر حرارت در یک راکتور به آمونیاک و اسید کلریدریک تجزیه شده است. تعداد

درجه‌های آزادی سیستم کدام است؟

(۱) صفر (۲) 1 (۳) 2 (۴) 3

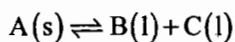
۶ - واکنش تعادلی (گاز)  $\text{CO}_2 + \text{CaO}(\text{جامد}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{جامد})$  یک واکنش گرمازا است. با تغییر کدام یک، فشار گاز  $\text{CO}_2$

تولیدی کاهش خواهد یافت؟

(۱) افزایش دما (۲) کاهش دما (۳) افزایش مقدار  $\text{CaCO}_3$  (۴) هیچ‌کدام

۷ - درجه آزادی واکنش زیر چقدر است؟ (در شرایط تعادل) A در فاز جامد و B و C در فاز مایع هستند. فاز مایع هموزن بوده و در

ابتدای واکنش فقط ماده A وجود دارد.



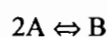
(۱) 1 (۲) 2 (۳) 3 (۴) 4

۸ - واکنش شیمیایی زیر در فاز گاز و تحت فشار کل 1 atm انجام می‌گیرد  $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B}$  ثابت تعادل این واکنش برابر  $K = 4 \text{ atm}$

می‌باشد. در صورتی که در ابتدای واکنش، فقط ماده A حضور داشته باشد، حداکثر درصد تبدیل ماده A به ماده B به کدام یک از اعداد زیر نزدیک تر است؟

(۱) 50% (۲) 30% (۳) 70% (۴) 80%

۹ - واکنش زیر در فاز گاز (گازهای ایده آل) صورت می‌گیرد:



در فشار P برای مخلوطی که ابتدا حاوی 80 مول A و 20 مول B باشد، ثابت تعادلی واکنش با کدام یک از عبارات زیر تعریف

می‌شود؟ (تعداد مول‌های A در حالت تعادل  $X =$ )

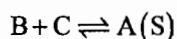
$$K_a = \frac{\left(60 - \frac{1}{2}X\right)\left(60 + \frac{1}{2}X\right)}{X^2} P^{-1} \quad (۲)$$

$$K_a = \frac{\left(100 - \frac{1}{2}X\right)\left(100 + \frac{1}{2}X\right)}{X^2} P^{-1} \quad (۴)$$

$$K_a = \frac{X^2}{\left(40 - \frac{1}{2}X\right)\left(40 + \frac{1}{2}X\right)} P^{-1} \quad (۱)$$

$$K_a = \frac{\left(40 - \frac{1}{2}X\right)\left(40 + \frac{1}{2}X\right)}{X^2} P^{-1} \quad (۳)$$

۱۰ - واکنش ذیل را ملاحظه نمایید. مواد B و C در دو فاز مایع و بخار موجود است و A در فاز جامد می‌باشد. فاز مایع را هموزن (همگن) فرض می‌کنیم. در نقطه آزوتروپ تعداد درجه‌های آزادی سیستم برابر چیست؟



(۴) صفر

(۳) 3

(۲) 2

(۱) 1

۱۱ - درجه آزادی برای سیستمی که دارای نقطه آزوتروپ است، چه تفاوتی با سیستمی دارد که فاقد نقطه آزوتروپ است. (تعداد سازندگان هر دو سیستم برابرند).

(۱) درجه آزادی برای سیستم دارای آزوتروپ یکی کمتر از سیستم فاقد آزوتروپ است.

(۲) فرقی ندارد.

(۳) درجه آزادی برای سیستم دارای آزوتروپ یکی بیش‌تر از سیستم فاقد آزوتروپ است.

(۴) درجه آزادی برای سیستم دارای آزوتروپ همواره برابر صفر است.

۱۲ - عوامل مهم‌تر که باعث افزایش درجه پیشرفت یا مختصه واکنش (ε) در شرایط تعادل می‌شود، چیست؟

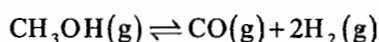
(۲) دما، فشار و نسبت واکنش‌گرها (مواد اولیه)

(۱) دما، فشار، کاتالیزور

(۴) دما، فشار، نسبت محصولات

(۳) دما، فشار، انرژی آزاد گیبس

۱۳ - درجه آزادی سیستم حاصل از تجزیه بخار متانول خالص به CO و H<sub>2</sub> در خلأ چیست؟



(۴) سه

(۳) صفر

(۲) یک

(۱) دو

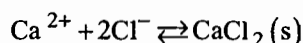
۱۴ - در واکنش فاز مایع A → P، کسر مولی A در حال تعادل در دمای 300K برابر با 0.4 است. اگر مخلوط غیر ایده‌آل و از

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

رابطه  $\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2$  پیروی کند، ثابت تعادل کدام است؟

(۴)  $1.67e^{-0.2}$ (۳)  $1.67e^{-0.2}$ (۲)  $1.5e^{-0.2}$ (۱)  $1.5e^{-0.2}$ 

۱۵ - سیستمی دو فازی از آب و بخار آب موجود است. در دما و فشار ثابت آن قدر CaCl<sub>2</sub> به آب اضافه می‌کنیم تا CaCl<sub>2</sub> جامد



در آب تشکیل شود.

(مهندسی شیمی سراسری - ۸۸)

برای به‌دست آوردن خواص ترمودینامیکی این سیستم چند متغیر باید معلوم باشد؟

(۴) چهار

(۳) سه

(۲) دو

(۱) یک

### « پاسخ تست های طبقه بندی شده فصل یازدهم »

۱ - گزینه ۱ صحیح می باشد.  $N = 3, \pi = 3, r = 1 \Rightarrow F = 2 - \pi + N - r = 1$

۲ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

چون تعداد مول ها در دو طرف واکنش یکسان است، افزایش فشار تأثیری ندارد. ثابت تعادل تنها وابسته به دما است.

۳ - گزینه ۳ صحیح می باشد.  $N = 3, \pi = 1, s = 1, r = 0 \rightarrow F = 2 - 1 + 3 - 1 \rightarrow F = 3$

۴ - گزینه ۳ صحیح می باشد.  $y_i = \frac{n_{i0} + v_i \epsilon}{n_0 + v \epsilon}, K = \prod y_i^{v_i} = \frac{y_C y_D}{y_A y_B} = 1$

$n_0 = 4, n_{A_0} = 1$  و  $n_{B_0} = 1$

$y_A = \frac{1-\epsilon}{4}, y_B = \frac{1-\epsilon}{4}, y_C = \frac{\epsilon}{4}, y_D = \frac{\epsilon}{4} \Rightarrow y_C y_D = y_A y_B$

واکنش در حال تعادل فرض شد.  $\frac{(1-\epsilon)^2}{16} = \frac{\epsilon^2}{16} \Rightarrow 1 - 2\epsilon = 0 \Rightarrow \epsilon = 0.5$

۵ - گزینه ۲ صحیح می باشد.



تنها یک واکنش مستقل داریم اما یک رابطه استوکیومتری به شکل  $y_{\text{NH}_3} = y_{\text{HCl}}$  موجود است که یک محدودیت محسوب می شود.

$r = 1, s = 1, N = 3, \pi = 2 \rightarrow F = 2 - \pi + N - r - s = 1$

توجه: اگر در ابتدای واکنش مقداری  $\text{NH}_3$  و  $\text{HCl}$  در ظرف موجود باشند، رابطه استوکیومتری برقرار نبوده و  $F = 2$  خواهد بود.

۶ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

چون واکنش گرمازا است با افزایش دما واکنش به سمت چپ جا به جا شده و مقدار  $\text{CO}_2$  تولید شده و در نتیجه فشار گاز  $\text{CO}_2$  کاهش خواهد یافت.

۷ - گزینه ۱ صحیح می باشد.

$r = 1, N = 3, \pi = 2, s = 1 (x_C = x_B \text{ رابطه استوکیومتری}) \Rightarrow F = 1$

۸ - گزینه ۴ صحیح می باشد.

$P = 1 \text{ atm} \Rightarrow K = \frac{y_B^2}{y_A} = 4 \Rightarrow \text{فاز بخا گاز آرمانی فرض می شود}$

$4y_A = y_B^2 \Rightarrow 4y_A = (1 - y_A)^2 \Rightarrow y_A = 0.172, y_B = 0.828$

چون در ابتدا فقط A وجود داشت پس درصد تبدیل 82.8% خواهد بود.

۹ - گزینه ۲ صحیح می باشد.

روش اول:  $n_A = x, n_B = 20 + \frac{80-x}{2} = 60 - \frac{x}{2}, n_t = n_A + n_B = 60 + \frac{x}{2}$

$y_A = \frac{x}{60 + \frac{x}{2}}, y_B = \frac{60 - \frac{x}{2}}{60 + \frac{x}{2}}$

$$K = P^v \prod y_i^{v_i} = P^{-1} \left( \frac{y_B}{y_A^2} \right) \rightarrow K = P^{-1} \frac{\left(60 - \frac{x}{2}\right) / \left(60 + \frac{x}{2}\right)}{x^2 / \left(60 + \frac{x}{2}\right)^2}$$

$$K = \frac{\left(60 - \frac{x}{2}\right) \left(60 + \frac{\pi}{2}\right)}{x^2} P^{-1}$$

روش دوم :  $2A \rightleftharpoons B$

$$n_A = 80 - 2\varepsilon \xrightarrow{n_A=x} x = 80 - 2\varepsilon, \quad n_B = 20 + \varepsilon$$

$$y_A = \frac{80 - 2\varepsilon}{100 - \varepsilon^2}, \quad y_B = \frac{20 + \varepsilon}{100 - \varepsilon}$$

$$K = P^{-1} \left[ \frac{(20 + \varepsilon) / (100 - \varepsilon)}{(80 - 2\varepsilon)^2 / (100 - \varepsilon)^2} \right] = P^{-1} \frac{(20 + \varepsilon)(100 - \varepsilon)}{(80 - 2\varepsilon)^2}$$

$$K = \frac{\left(60 - \frac{x}{2}\right) \left(60 + \frac{x}{2}\right)}{x^2} P^{-1}$$

۱۰ - گزینه ۴ صحیح می‌باشد.

$$N = 3, \quad \pi = 3, \quad r = 1, \quad s = 1$$

$$F = 2 - \pi + N - r - s \Rightarrow F = 0$$

۱۱ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

وجود آزیتروپ ( $y_i = x_i$ ) را ایجاد می‌کند و به تعداد معادلات جدید ایجاد شده درجه آزادی را کاهش می‌دهد.

۱۲ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

کاتالیزور اثری بر مقدار  $\varepsilon$  ندارد. نسبت واکنش‌دهنده‌ها در مقایسه با محصولات اثر بیش‌تری در افزایش  $\varepsilon$  دارند. دما و فشار نیز در افزایش  $\varepsilon$  مؤثرند.

۱۳ - گزینه ۱ صحیح می‌باشد.

$$N = 3, \quad \pi = 1, \quad r = 1, \quad s = 1 \Rightarrow F = 2$$

۱۴ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

۱۵ - گزینه ۲ صحیح می‌باشد.

$$F = 2 - \pi + N - r$$

$$F = 2 - 2 + 3 - 1 = 2$$

$r$ : تعداد واکنش = 1

$\pi$ : تعداد فاز = 2

$N$ : تعداد اجزاء = 3

پارسه ماهان سنجش

[www.arshd87.blogfa.com](http://www.arshd87.blogfa.com)

09195367497  
یادداشت

A series of horizontal dotted lines for writing.





پارسه ماهان سنجش

[www.arshd87.blogfa.com](http://www.arshd87.blogfa.com)

09195367497

A series of horizontal dotted lines for writing.