

# موازنه انرژی و مواد

*Mass & Energy Balance*

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)



[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

## فهرست مطالب

صفحه	فصل اول - اصول محاسبات در مهندسی شیمی
7	کمیت ها و واحدها
10	مفهوم $G_c$
11	مول ، جرم اتمی و جرم مولکولی
12	جرم حجمی
13	حجم مخصوص
13	جزء جرمی ، مولی و حجمی
15	آنالیز (تجزیه)
16	غلظت
18	مینا
21	دما ، فشار
24	محاسبات استوکیومتری
25	درجه تکمیل واکنش
26	سنجش کمی واکنش ها (میزان تبدیل ، تولید انتخابی ، بازده)
	<b>فصل دوم - موازنه ماده</b>
31	تعاریف و مفاهیم موازنه ماده
31	بررسی سیستم های بدون واکنش
32	بررسی سیستم های همراه با واکنش
33	انواع فرایندهای شیمیایی در صنعت
36	تجزیه و تحلیل مسائل موازنه مواد

38	موازنه مواد با استفاده از روش های جبری
45	جریان های برگشتی، کنار گذر و زدایشی
	<b>فصل سوم - خواص سیالات</b>
52	گاز، بخار، مایع و جامد
53	قانون آووگادرو
55	قانون دالتون
55	محاسبه فشار جزئی
56	قانون آماگات
57	محاسبه حجم جزئی
59	گازهای حقیقی
60	معادله واندروالس
61	معادله حالت تراکم پذیری برای گاز حقیقی
	سیستم های تک فاز - مخلوط گازی - گازهای حقیقی
62	معادلات حالت
63	متوسط ثابت ها در معادلات حالت
63	روش کی
64	روش متوسط ضریب تراکم پذیری
66	نمودار دما- فشار برای مواد خالص
67	فشار بخار
	معادلات تجربی جهت تخمین فشار
68	معادله ی کلازیروس - کلاپیرون
69	معادله ی آنتوان

70	نمودار کاکس (جهت تخمین فشار بخار)
70	کیفیت
71	حالت اشباع
73	جداول بخار اشباع
74	قانون راولت
75	قانون هنری
<b>فصل چهارم – موازنه انرژی</b>	
77	تعاریف و مفاهیم مرتبط با انرژی
80	قانون اول ترمودینامیک
81	توابع حالت
81	محاسبه ی تغییرات آنتالپی بدون تغییر فاز و بدون واکنش شیمیایی
85	موازنه ی عمومی انرژی در کلی ترین حالت در یک سیستم
86	موازنه انرژی همراه با واکنش های شیمیایی
89	ارزش حرارتی سوخت
91	محاسبه دمای آدیاباتیک شعله
<b>فصل ششم – موازنه مواد و انرژی در حالت غیر یکنواخت</b>	
93	حالت ناپایدار در موازنه ی مواد
94	سیستم غیر یکنواخت همراه با واکنش

فصل اول :

# اصول مهارت‌ها در مهندسی شیمی

## کمیت ها و واحدها

نکته 1 : هیچ عدد بدون بعد و واحدی مفهوم فیزیکی نخواهد داشت .

نکته 2 : در جمعو تفریق کمیت های فیزیکی فقط آن دسته از کمیت هایی حق دارند با یکدیگر جمع شوند(یا تفریق شوند) که جنس آنها یکی باشد . (نه لزوماً واحد آنها)

نکته 3 : ضرب و تقسیم کمیت های فیزیکی حتی اگر دارای واحد مشترک یا جنس مشترک هم نباشند امکان پذیر است .

مثال :

$3\text{kg} + 2\text{m}$  نادرست

$3\text{kg} + 2\text{kg} = 5\text{kg}$  درست

$2\text{kg} + 2\text{g}$  قابل جمع هستند ولی ابتدا باید واحدها یکی شود .  
در ضرب و تقسیم لزوماً جنس کمیت ها یکسان نیست .

مثال :

$$F=m.a \quad \rho=\frac{m}{V}$$

## انواع کمیت ها

**1- کمیت های اصلی :** کمیت هایی که وجودشان وابسته به کمیت دیگری نیست . تعداد آنها محدود

است و مهم ترین آنها عبارتند از : طول ، جرم ، زمان ، مول و دما

**2- کمیت های فرعی :** کمیت هایی که وجودشان وابسته به کمیت دیگری است . تعداد آنها نامحدود

بوده و مهم ترین آنها عبارتند از : نیرو ، دانسیته ، فشار ، حجم ، سطح و ...

اینکه هر کمیت را چگونه اندازه می گیریم و معیار آن چیست را واحد آن کمیت گویند . از آنجا که سیستم های آحاد مختلفی وجود دارد که در حال حاضر نیز در صنایع مختلف از آنها استفاده می شود به ناچار می بایست با آنها آشنا شد و ضرایب تبدیل این واحدها به یکدیگر را دانست .

کمیت سیستم	طول	جرم	زمان	دما	مول	نیرو	انرژی
SI	m	Kg	sec	$^{\circ}C$ و K	gmole	N	J
cgs	cm	gr	sec	$^{\circ}C$ و K	gmole	dyne	erg , cal
مهندسی امریکایی	ft	lbm	sec	$^{\circ}F$ و $^{\circ}R$	lbmole	lb	Btu ,lb.ft
مهندسی انگلیسی	ft	slug	sec	$^{\circ}F$ و $^{\circ}R$	lbmole	lbw	Btu
انگلیسی مطلق	ft	poundal	sec	$^{\circ}F$ و $^{\circ}R$	lbmole	poundal	Ft.poundal
دیمانسیون	L	M	T	K	Mole	M.L. T <sup>-2</sup>	M.L <sup>2</sup> . T <sup>-2</sup>

جدول یکاها در سیستم های مختلف

تذکر 1: دیمانسیون هر کمیت نشان دهنده ی جنس آن کمیت می باشد که با حروف انگلیسی به طور قراردادی نشان داده می شود.

تذکر 2: اعداد و پارامترهایی که در توابع ریاضی قرار می گیرند بدون بعد و واحد در نظر گرفته می شوند.

برخی از تبدیل واحدهای مهم در زیر آورده شده است:

مثال: 50 پوند چند کیلوگرم است؟

$$1\text{lbm} = 0.454\text{kg}$$

$$50\text{lbm} \times \frac{0.454\text{kg}}{1\text{lbm}} = 50 \times 0.454\text{kg} = 22.7\text{kg}$$

مثال: اگر هواپیمایی با سرعت  $2200 \frac{ft}{sec}$  حرکت کند سرعت آن را بر حسب کیلومتر بر ساعت به دست آورید؟

$$2200 \frac{ft}{s} \left| \frac{12in}{1ft} \right| \left| \frac{2.54cm}{1in} \right| \left| \frac{1m}{100cm} \right| \left| \frac{1km}{1000m} \right| \left| \frac{60sec}{1min} \right| \left| \frac{60min}{1hr} \right| = 950.4 \frac{km}{hr}$$



مثال : چنانچه یک لوله روزانه  $400\text{in}^3$  آب را به داخل یک مخزن هدایت کند محاسبه کنید که در هر دقیقه چند  $\text{cm}^3$  آب وارد مخزن می شود ؟

$$\frac{400\text{in}^3}{\text{day}} = ? \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

$$\frac{400\text{in}^3}{\text{day}} \left| \frac{2.45^3 \text{cm}^3}{1^3 \text{in}^3} \right| \frac{1\text{day}}{24 \times 60 \text{min}} = 4.5 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

مثال : در صورتیکه ضریب انتقال حرارت از یک لوله توسط رابطه  $h = 0.02G \cdot \frac{G^{0.6}}{D^{0.4}}$  به دست آید که در آن  $h$  ضریب انتقال حرارت بر حسب  $\frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}}$  و  $G$  شدت جریان بر حسب  $\frac{\text{lb}_m}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2}$  و  $D$  قطر خارجی بر حسب  $\text{ft}$  باشد و بخواهیم  $h$  را بر حسب  $\frac{\text{cal}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$  بیان کنیم ثابت عددی به جای  $0.026$  چه خواهد بود ؟

$$1\text{Btu} = 252\text{Cal}$$

$$1\text{hr} = 60\text{min}$$

$$1\text{in} = 2.54\text{cm}$$

$$1\text{ft} = 12\text{in}$$

$$1^\circ\text{C} = 1.8^\circ\text{F}$$

حل :

$$h = (0.02G \cdot \frac{G^{0.6}}{D^{0.4}}) \frac{\text{Btu}}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot ^\circ\text{F}} \left| \frac{252\text{Cal}}{1\text{Btu}} \right| \left| \frac{1\text{hr}}{60\text{min}} \right| \left| \frac{1\text{ft}^2}{144\text{in}^2} \right| \left| \frac{1\text{in}^2}{2.54^2\text{cm}^2} \right| \left| \frac{1.8^\circ\text{F}}{1^\circ\text{C}} \right|$$

$$= \left( \frac{0.026 \times 252 \times 1.8}{60 \times 144 \times 2.54^2} \frac{G^{0.6}}{D^{0.4}} \right) \frac{\text{Cal}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}} = (2.11 \times 10^{-4} \frac{G^{0.6}}{D^{0.6}}) \frac{\text{Cal}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$$

در مثال قبل چنانچه بخواهیم  $G$  و  $D$  به ترتیب بر حسب واحدهای  $\frac{\text{Cal}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}$  و  $\text{cm}$  بیان شوند و  $h$  بر حسب همان واحد به دست آمده در مثال قبل باشد ثابت عددی را به نحو مناسب به دست آورید .

$$h = 2.11 \times 10^{-4} \frac{\left( G \frac{\text{lb}_m}{\text{hr} \cdot \text{ft}^2} \left| \frac{454\text{gr}}{1\text{lb}_m} \right| \left| \frac{1\text{hr}}{60\text{min}} \right| \left| \frac{1\text{ft}^2}{12^2\text{in}^2} \right| \left| \frac{1\text{in}^2}{2.54^2\text{cm}^2} \right| \right)^{0.6}}{\left( D \frac{\text{ft}}{1\text{ft}} \left| \frac{12\text{in}}{1\text{ft}} \right| \left| \frac{2.54\text{cm}}{1\text{in}} \right| \right)^{0.4}}$$

$$= 2.11 \times 10^{-4} \frac{\left( \frac{454}{60 \times 12^2 \times 2.54^2} \right)^{0.6} G^{0.6}}{(12 \times 2.54)^{0.4} D^{0.4}} = 3.10^{-6} \frac{G^{0.6}}{D^{0.4}}$$

**$g_c$**  :

در سیستم های مهندسی به دو دلیل از ثابت  $g_c$  استفاده می شود :

1 - تعدیل واحدها در فرمول قانون دوم نیوتون  $F=m.a$

2- یکی کردن عدد جرم و عدد وزن

مقدار عددی  $g_c$  برابر با 32.174 می باشد که مقدار ثابت گرانش بر حسب  $(ft/sec^2)$  در سطح دریاست .

با نوشتن  $F=m.a/g_c$  می توان نتیجه گرفت که برای به دست آوردن  $F$  بر حسب  $lb_f$  می بایست واحد  $g_c$  به صورت روبرو باشد :

$$[g_c] = \frac{lb_m \cdot ft}{lb_f \cdot sec^2}$$

و برای یکی شدن عدد جرم و عدد وزن می بایست مقدار عددی  $g_c$  با توجه به رابطه  $W = \frac{m \cdot g}{g_c}$  برابر 32.174 باشد .

برای تعدیل واحدها در محاسبات انرژی نیز می بایست در سیستم مهندسی  $g_c$  را لحاظ کنیم . با این کار انرژی بر حسب  $ft \cdot lb_f$  بدست می آید و روابط زیر را به کار می بریم :

$$W = F \cdot d = \frac{m \cdot g}{g_c \cdot d}$$
$$\Rightarrow lb_m \times \frac{\frac{ft}{sec^2} \times ft}{\frac{lb_m \cdot ft}{lb_f \cdot sec^2}} = ft \cdot lb_f$$

مثال : جسمی به جرم  $10lb_m$  چه وزنی بر حسب  $lb_f$  دارد ؟

$$W = m \cdot \frac{g}{g_c} \Rightarrow W = 10 \times \frac{32.2}{32.174} \cong 10lb_f$$

مثال :  $100lb_m$  آب به وسیله یک خط لوله و با سرعت  $10\frac{ft}{s}$  در حال حرکت است . اندازه انرژی جنبشی آن را برحسب Btu محاسبه کنید .

$$1Btu = 778lb_f \cdot ft$$

$$g_c = 32.174 \frac{lb_m \cdot ft}{sec^2 \cdot lb_f}$$

$$g = 32.2 \frac{ft}{sec^2}$$

$$E_k = \frac{1}{2} \frac{mV^2}{g_c} = \frac{1}{2} \times \frac{100 \times 10^2}{32.174} = 155 ft \cdot lb_f \Rightarrow 155 ft \cdot lb_f \times \frac{1Btu}{778 ft \cdot lb_f} = \frac{155}{778} Btu$$

## مول ( Mole ) :

طبق آزمایشات آووگادرو یک گرم مول از هر ماده دارای تعداد  $6.023 \times 10^{23}$  ذره بنیادی از آن ماده است .

نکته : واحدهای اصلی مول عبارتند از گرم مول (gmole) ، پوند مول (lbmole) و کیلو مول (Kmole)

$$1 gmole = 6.02 \times 10^{23} \text{ ذره بنیادی}$$

$$1 lbmole = 454 gmole = 454 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ ذره بنیادی}$$

$$1 Kmole = 1000gmole = 1000 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ ذره بنیادی}$$

نکته 1 : ذره بنیادی (تشکیل دهنده) برای مواد سازنده تک اتمی ، اتم و برای مقادیر مرکب و یا مواد ساده چند اتمی ، مولکول است .

نکته 2 : چنانچه کلمه مول به تنهایی به کار رود منظور گرم مول است .

## جرم اتمی و جرم مولکولی :

**جرم اتمی** : جرم اتم های یک جسم به تعداد  $6.02 \times 10^{23}$  ، عدد اتم بر حسب گرم را جرم اتمی می نامیم .  
(به عبارت دیگر جرم یک گرم مول از هر ماده بر حسب گرم)

**جرم مولکولی** : جرم مولکول های یک جسم به تعداد  $6.02 \times 10^{23}$  ، عدد مولکول بر حسب گرم را جرم مولکولی می نامیم . (به عبارت دیگر جرم یک گرم مول از هر ماده بر حسب گرم)

نکته 1: از آنجایی که جرم اتمی و جرم مولکولی کمیت های فرعی هستند لذا می بایست محاسبه شود. رابطه محاسبه آنها به صورت زیر است:

$$M = \frac{m}{n}$$

m = جرم

n = تعداد مول

M = جرم اتم یا مولکولی

نکته 2: با توجه به رابطه فوق می توان دیمنسیون جرم اتمی و جرم مولکولی را به صورت زیر بدست آورد.

$$[M] = \frac{[m]}{[n]} = \frac{M}{mole}$$

$$[M] = M \cdot mole^{-1}$$

نکته 3: با توجه به دیمنسیون بدست آمده برای جرم اتمی و جرم مولکولی می توان واحدهای اصلی زیر را برای این کمیت ها معرفی کرد.

$$\text{SI, cgs استاندارد} : \frac{gr}{gmole}$$

$$\text{مهندسی (Eng)} : \frac{lbm}{lbmole}$$

$$\text{واحد فرعی} : \frac{kg}{kmole}$$

نکته: برای برقراری ارتباط بین اعداد جرم اتمی و جرم مولکولی در واحدهای گوناگون به عنوان مثال مس را در نظر می گیریم:

$$Cu = 64 \frac{gr}{grmole} \left| \frac{1lbm}{454gr} \right| \frac{454mole}{1lbmole} = 64 \frac{lbm}{lbmole} = 64 \frac{Kg}{kmole}$$

### دانسیته (جرم حجمی) (جرم ویژه)

$$\rho = \frac{m}{v}$$

جرم واحد حجم هر ماده را گویند و داریم:

$$[\rho] = \frac{[m]}{[V]} = \frac{M}{L^3} = M \cdot L^{-3}$$

**شرایط S.T.P:** برای مایعات و جامدات 25 درجه سانتیگراد و فشار 1atm بوده اما برای گازها صفر درجه سانتی گراد و فشار 1 atm می باشد .

نکته: چنانچه در مسأله ای دما و فشار قید نشوند حالت S.T.P فرض می شود .

### حجم مخصوص (specific volume)

$$v = \frac{V}{m}$$

حجم واحد جرم را گویند .

حجم مخصوص  $v$

جرم  $m$

حجم  $V$

$$[v] = L^3.M^{-1}$$

**جزء جرمی:** عبارت است از جرم ماده A تقسیم بر جرم کل محلول یا مخلوط  $mass.fraction = \frac{m_A}{m_t}$

**جزء مولی:** عبارت است از تعداد مول ماده A تقسیم بر تعداد مول کل محلول یا مخلوط  $mole.fraction = \frac{n_A}{n_t}$

**جزء حجمی:** عبارت است از حجم ماده A تقسیم بر حجم کل محلول یا مخلوط  $volume.fraction = \frac{V_A}{V_t}$

نکته 1: درصد = جزء  $\times 100$

نکته 2: در محاسبه جزء ها واحد صورت و مخرج باید یکی باشد .

نکته 3: مجموع در صدهای اجزای محلول یا مخلوط = 100

مجموع جزء های اجزای محلول یا مخلوط = 1

نکته 4: معمولاً جزء در فاز مایع و جامد را با X و در فاز گاز را با Y نمایش می دهند .

**مثال :** یک محلول صنعتی تمیز کننده شامل 5 kg آب و 5 kg NaOH می باشد جزء مولی و جزء وزنی هر کدام را محاسبه کنید ؟

$$\begin{cases} 5\text{Kg}.H_2O \\ 5\text{Kg}.NaOH \end{cases}$$

$$\text{mass.fraction} \begin{cases} x_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_{NaOH}} = \frac{5}{5+5} = 0.5 \\ x_{NaOH} = \frac{m_{NaOH}}{m_{NaOH} + m_{H_2O}} = 1 - x_{H_2O} = 0.5 \end{cases}$$

$$\text{mole.fraction} \begin{cases} \hat{x}_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{NaOH}} = \frac{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}}} = \frac{\frac{5}{18}}{\frac{5}{18} + \frac{5}{18}} = 0.69 \\ \hat{x}_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{H_2O} + n_{NaOH}} = 1 - \hat{x}_{H_2O} = 0.31 \end{cases}$$

**مثال :** چنانچه در یک محلول گازی 3 gmole متان با 3 gmole اتان مخلوط شود و دارای شرایط S.T.P نیز باشیم جزء های جرمی ، مولی و حجمی را محاسبه کنید ؟

محاسبه جزء های مولی :

$$\text{جزء مولی متان} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + n_{C_2H_6}} = \frac{3}{3+3} = 0.5$$

$$\text{جزء مولی اتان} = \frac{n_{C_2H_6}}{n_{CH_4} + n_{C_2H_6}} = \frac{3}{3+3} = 0.5$$

محاسبه جزء های جرمی :

$$\text{جزء جرمی متان} = \frac{m_{CH_4}}{m_{CH_4} + m_{C_2H_6}} = \frac{n_{CH_4} \cdot M_{CH_4}}{n_{CH_4} \cdot M_{CH_4} + n_{C_2H_6} \cdot M_{C_2H_6}} = \frac{3 \times 16}{3 \times 16 + 3 \times 30} = 0.35$$

$$\text{جزء جرمی اتان} = \frac{m_{C_2H_6}}{m_{CH_4} + m_{C_2H_6}} = \frac{n_{C_2H_6} \cdot M_{C_2H_6}}{n_{CH_4} \cdot M_{CH_4} + n_{C_2H_6} \cdot M_{C_2H_6}} = \frac{3 \times 30}{3 \times 16 + 3 \times 30} = 0.65$$

محاسبه جزء های حجمی :

$$PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P}$$

$$\text{جزء حجمی متان} = \frac{V_{CH_4}}{V_{CH_4} + V_{C_2H_6}} = \frac{\frac{n_{CH_4} \cdot RT}{P}}{\frac{n_{CH_4} \cdot RT}{P} + \frac{n_{C_2H_6} \cdot RT}{P}} = \frac{\left(\frac{RT}{P}\right) \cdot n_{CH_4}}{\left(\frac{RT}{P}\right) \cdot (n_{CH_4} + n_{C_2H_6})} = 0.5$$

برای محاسبه جزء حجمی اتان نیز به همین صورت عمل می کنیم.

## آنالیز (تجزیه) :

آنالیز عبارت است از بیان مقادیر اجزاء موجود در محلول یا مخلوط بر حسب درصد .

انواع آنالیز عبارتند از : جرمی ، وزنی ، مولی و حجمی

**نکته 1 :** برای مایعات و جامدات همواره فرض بر این است که آنالیز به صورت جرمی (وزنی) است . مگر اینکه خلاف آن گفته شده باشد و برای گازها فرض بر این است که آنالیز بر حسب درصد حجمی است ، مگر آنکه خلاف آن گفته شود .

**نکته 2 :** در مورد گازهای ایده آل آنالیز مولی و حجمی با هم برابرند .

**نکته 3 :** چنانچه در محاسبه آنالیز گازها آب منظور نگردد این آنالیز را آنالیز ارسات - Orsat - می نامند .

**نکته 4 :** در مورد گازهای غیر ایده آل ، آنالیز معمولاً مولی است .

**مثال :** در صورتی که آنالیز هوا شامل 21% اکسیژن و 79% نیتروژن باشد جرم مولکولی هوا را محاسبه کنید ؟

$$100 \text{ gmole} : \text{air} \begin{cases} 21 \text{ gmole} : O_2 \\ 79 \text{ gmole} : N_2 \end{cases}$$

$$M_{\text{air}} = \frac{m_{\text{air}}}{n_{\text{air}}} = \frac{m_{O_2} + m_{N_2}}{100 \text{ gmole}} = \frac{n_{O_2} \cdot M_{O_2} + n_{N_2} \cdot M_{N_2}}{100 \text{ gmole}} =$$

$$\frac{21 \text{ gmole} \times 32 \frac{\text{gr}}{\text{gmole}} + 79 \times 28}{100 \text{ gmole}} = 29 \frac{\text{gr}}{\text{gmole}}$$

## غلظت (Concentration) :

غلظت عبارت است از مقداری از حل شونده بر حسب مول یا جرم یا حجم که در مقدار معینی از حلال یا محلول بر حسب مول یا جرم یا حجم وجود داشته باشد .

حلال : solvent                      حل شونده : solute                      محلول : solution

تذکر : چنانچه در بیان واحد غلظت اشاره ای نشود فرض بر این است که مقدار حل شونده به ازای واحد محلول داده شده است .

دو واحد خاص در غلظت عبارتند از :

p.p.m : (part per million)

p.p.b : (part per billion)

**جرمی** : مقدار جرم حل شونده در  $(10^9)$  ،  $10^6$  واحد جرم محلول

$$= \frac{\text{جرم حل شونده}}{10^6 (10^9) \text{ واحد جرم محلول}}$$

**مولی** : تعداد مول حل شونده در  $(10^9)$  ،  $10^6$  واحد مول محلول

$$= \frac{\text{تعداد مول حل شونده}}{10^6 (10^9) \text{ واحد مول محلول}}$$

**حجمی** : مقدار حجم حل شونده در  $(10^9)$  ،  $10^6$  واحد حجم محلول

$$= \frac{\text{مقدار حجم حل شونده}}{10^6 (10^9) \text{ واحد حجم محلول}}$$

انواع p.p.m(p.p.b) :



**نکته 1:** در بیان انواع غلظت های ppm و ppb باید واحد صورت و مخرج یکی باشد .

**نکته 2:** در تمام تعاریف می توان به جای کلمه محلول از کلمه حلال استفاده کرد . ( به دلیل اینکه عدد حل شونده در مقابل عدد حلال قابل صرف نظر کردن است .)

**مثال:** چنانچه در پساب یک کارخانه غلظت یک ماده سمی 0.01ppm باشد و روزانه 500 هزار کیلوگرم از این پساب وارد رودخانه شود ، محاسبه کنید که در هر روز چند پوند از این ماده وارد رودخانه می شود ؟

A پساب

B ماده سمی

$$C_B = 0.01 \text{ ppm}$$

$$\dot{m}_A = 500000 \frac{\text{kg}}{\text{day}}$$

راه حل اول :

$$\frac{10^6 \text{ Kg } A}{500000 \text{ Kg } A} \quad \frac{0.01 \text{ Kg } B}{? = 5 \times 10^{-3} \text{ Kg } B}$$

راه حل دوم :

مبنای محاسبات بر پایه ی یک روز

$$? = \frac{0.01 \text{ Kg } B}{10^6 \text{ Kg } A} \left| \frac{500000 \text{ Kg } A}{0.454 \text{ Kg}} \right| \frac{1 \text{ lbm}}{0.454 \text{ Kg}} = 0.011 \text{ lbm}$$

## مبنا (BASE) :

مبنا عبارت است از مقداری از جسم (مقداری از ماده) که روی آن مطالعات خود را انجام می دهیم و نتایجی را که از آن به دست می آوریم می توان برای کل جسم یا سیستم مورد استفاده قرار داد . (در واقع مبنا عبارت است از مرجعی که برای انجام محاسبات مربوط به هر مسأله انتخاب می شود و انتخاب درست آن غالباً سبب آسانتر شدن حل مسأله می شود .)

**نکته 1:** مبنا انتخاب شده را باید در شروع حل مسأله ذکر کرد تا همواره اساس واقعی محاسبات مد نظر باشد و هر شخص دیگری نیز که مسأله را مطالعه می کند مبنا را به سادگی دریابد .

**نکته 2:** امکان دارد که نیاز داشته باشیم مبنا را در میانه راه مسأله عوض کنیم و یا اینکه از مبناهای تو در تو استفاده کنیم در این صورت هم باید مبنا را قید کنیم .

**نکته 3:** معمولاً اعدادی همچون 1 , 100 , 1000 که ساده تر هستند را به عنوان مبنا در نظر می گیریم .

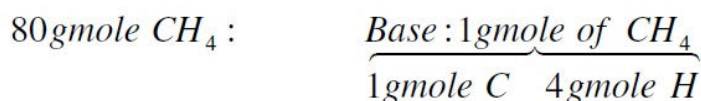
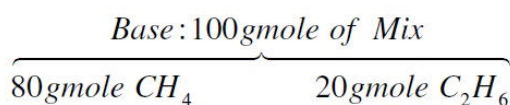
**مثال:** اگر سوختی متشکل از 80% متان و 20% اتان داشته باشیم ، نسبت تعداد اتم های کربن به تعداد

اتم های هیدروژن را در این سوخت محاسبه کنید ؟

$$\text{آنالیز گاز} \left\{ \begin{array}{l} 80\% \text{ CH}_4 \\ 20\% \text{ C}_2\text{H}_6 \end{array} \right.$$

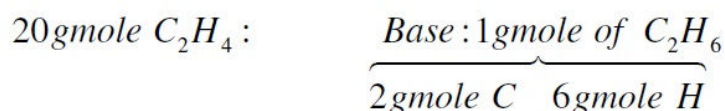
$$\frac{\text{تعداد اتم C}}{\text{تعداد اتم H}} = ?$$

www.oil-yasuj.ir



$$\text{C تعداد کل گرم مول} : 1 \times 80 = 80 \text{ gmole}$$

$$\text{H تعداد کل گرم مول} : 4 \times 80 = 320 \text{ gmole}$$



C تعداد کل گرم مول  $1 \times 80 = 80 \text{ gmole}$

H تعداد کل گرم مول  $4 \times 80 = 320 \text{ gmole}$

$20 \text{ gmole } C_2H_4$  :  $\underbrace{\text{Base: } 1 \text{ gmole of } C_2H_6}_{2 \text{ gmole } C \quad 6 \text{ gmole } H}$

C تعداد کل گرم مول  $2 \times 20 = 40 \text{ gmole}$

H تعداد کل گرم مول  $6 \times 20 = 120 \text{ gmole}$

تعداد کل اتم های C در مخلوط  $= 80 + 20 = 120 \text{ gmole} \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{1 \text{ gmole}}$

تعداد کل اتم های H در مخلوط  $= 320 + 120 = 440 \text{ gmole} \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{1 \text{ gmole}}$

نسبت مول های C به H = نسبت تعداد اتم C به H  $= \frac{120}{440} = \frac{3}{11}$

**مثال :** نمونه ای از ذغال سنگ دارای مواد زیر می باشد :

ماده	گوگرد	ازت	اکسیژن	خاکستر	آب
درصد(جرمی)	2	1	6	11	3

باقیمانده شامل کربن و هیدروژن با نسبت اتمی  $\frac{C}{H} = 9$  می باشد . مطلوب است محاسبه درصد مواد موجود در این ذغال سنگ به طور کامل و بدون احتساب آب و خاکستر .

حل :

Base : 100Kg.Coal

$$2 + 1 + 6 + 11 + 3 = 23 \quad \Rightarrow 100 - 23 = 77 \quad (\text{باقیمانده } C_9H)$$

$$m_C + m_H = W$$

Base : 10lbmole.of.C + H

$$\frac{n_H}{n_C} = 9 \Rightarrow n_H = 9n_C \quad \Rightarrow n_H + n_C = 10 \quad \Rightarrow 9n_C + n_C = 10$$

$$n_C = 1 \text{ lbmole} = 12 \text{ Kg} \quad C$$

$$n_H = 9 \text{ kmole} = 9 \text{ Kg} \quad H$$

$$\frac{m_C}{m_H} = \frac{12}{9} \Rightarrow \begin{cases} m_C + m_H = 77 \\ \frac{m_C}{m_H} = \frac{12}{9} \end{cases} \Rightarrow m_C = 44\text{Kg}, m_H = 33\text{Kg}$$

$$S: \quad 2 \quad \frac{2}{86} \times 100 = 2.32$$

$$N_2 \quad 1 \quad \frac{1}{86} \times 100 = 1.17$$

$$O_2 \quad 6 \quad \frac{6}{86} \times 100 = 7$$

$$H: \quad 33 \quad \frac{33}{86} \times 100 = 38.39$$

$$C: \quad 44 \quad \frac{44}{86} \times 100 = 51.17$$

تمرین: آنالیز یک نوع سنگ آهک به قرار زیر است:

$$\text{CaCO}_3 = 92.89\%$$

$$\text{MgCO}_3 = 5.4\%$$

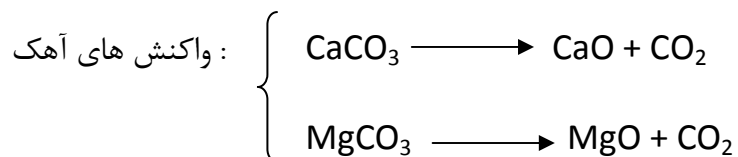
$$\text{else(insoluble)} = 1.7\%$$

$$\text{CaCO}_3 = 100$$

$$\text{MgCO}_3 = 84$$

$$\text{CaO} = 56$$

$$\text{CO}_2 = 44$$



الف - چند پوند اکسید کلسیم می توان از 5 تن سنگ آهک به دست آورد؟

ب - چند پوند  $\text{CO}_2$  می توان به ازای هر پوند سنگ آهک به دست آورد؟

ج - چند پوند سنگ آهک برای تولید یک تن آهک لازم است؟

## دما (Temperature) :

دما عبارت است از معیاری از انرژی حرارتی مربوط به حرکات اتفاقی مولکول های یک جسم در حالت تعادل حرارتی .

**نکته 1 :** دما با گرما متفاوت است ، گرما از جنس انرژی است و توانایی انجام کار را دارد در حالیکه دما اینگونه نیست .

نسبی  $(^{\circ}C, ^{\circ}F)$  نسبت به یک سیال خاص }  
مطلق  $(^{\circ}R, K)$  نسبت به جنبش ذرات } **نکته 2 :** انواع دما :

### **نکته 3 :**

$$\Delta^{\circ}C = 1.8\Delta^{\circ}F$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta^{\circ}C}{1.8\Delta^{\circ}F} = 1 \Leftrightarrow \Delta K = 1.8\Delta^{\circ}R \quad \frac{\Delta K}{1.8\Delta^{\circ}R} = 1$$

$$\begin{cases} ^{\circ}F = 1.8^{\circ}C + 32 \\ K = 273 + ^{\circ}C \\ ^{\circ}R = 460 + ^{\circ}F \end{cases}$$

**نکته 4 :** در روابط مقدار مطلق دما را باید بگذاریم .

نسبی (per) (gage) (relative) }  
مطلق (abs) (absolute) } **فشار (Pressure) :**

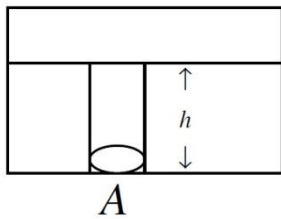
**نکته :** در سیستم مهندسی عبارت  $P_{sig}$  نشان دهنده فشار نسبی و  $P_{sia}$  نشان دهنده فشار مطلق است .

دارای حرکت (دینامیک سیالات) } فشار در سیالات :  
 ساکن (استاتیک سیالات) (ایستایی سیالات)

بررسی فشار دینامیکی در درس مکانیک سیالات مورد بررسی قرار می گیرد .

$$P = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{A} = \frac{\rho \cdot A \cdot h \cdot g}{A} = \rho \cdot g \cdot h$$

(فشار استاتیکی)



واحدهای فشار :

$$\begin{aligned} \text{فشار اتمسفر استاندارد} &= 76 \text{ cmHg} = 760 \text{ mmHg} = 29.92 \text{ inHg} \\ &= 33.91 \text{ ft } H_2O \\ &= 1 \text{ atm} \\ &= 1.013 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} (\text{Pa}) \\ &= 14.7 \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2} (\text{psi}) \end{aligned}$$

$$P = \rho \cdot g \cdot h \Rightarrow \frac{\frac{\text{lb}_m}{\text{in}^3} \times \frac{\text{in}}{\text{sec}^2} \times \text{in}}{\frac{\text{lb}_m \cdot \text{in}}{\text{sec}^2 \cdot \text{lbf}}} = 14.7 \frac{\text{lbf}}{\text{in}^2}$$

**نکته 1 :** فشار 1 اتمسفر عبارت است از فشار هوا در سطح دریا و دمای 25 درجه سانتیگراد

**نکته 2 :** وقتی صحبت از فشار هواست منظور فشار محیطی است که در آن قرار گرفته ایم که باید توسط دستگاه (بارومتر) اندازه گیری شود .

**نکته 3 :** در حل مسائل اگر فشار هوا لازم باشد منظور این است که فشار هوای استاندارد (1atm) فرض می شود .

**نکته 4 :** در محاسبات همواره باید فشار مطلق را در نظر بگیریم . عبارات بالاتر از فشار جو ، پایین تر از فشار جو ، تحت مکش ، فشار خلأ یا نسبت به فشار جو همه نشان دهنده فشار نسبی است . از بین عبارات

فوق چنانچه (تحت مکش) ، (پایین تر از فشار جو) ، (فشار خلأ) به کار روند نشان دهنده فشار نسبی منفی است .

**مثال :** هوا در یک کانال تحت مکش معادل با 4 cm آب جریان دارد . فشار هوا 730mmHg می باشد ، فشار هوای داخل لوله را بر حسب inHg بدست آورید ؟

$$P_{rel} = -4cm_{H_2O}$$

$$P_{air} = 730mmHg$$

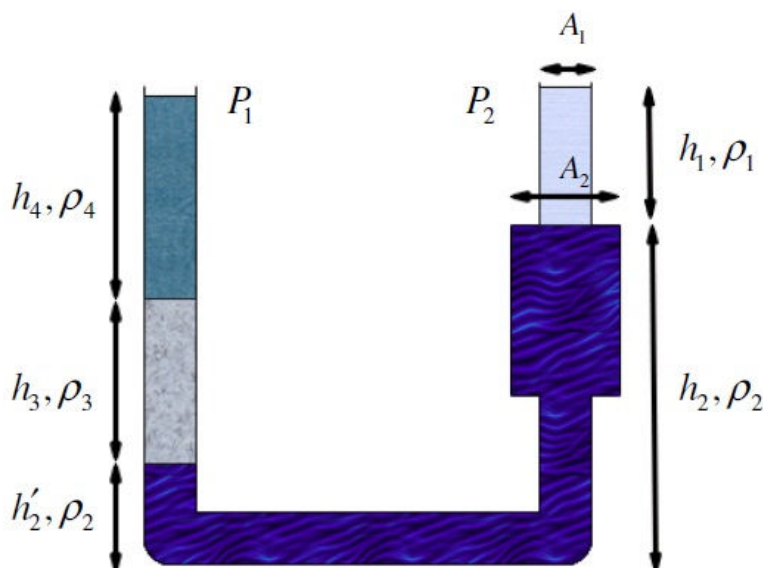
$$P_{abs} = ?inHg$$

$$P_{abs} = P_{air} + P_{rel}$$

$$P_{abs} = \frac{730mmHg}{10mm} \left| \frac{1cm}{2.54cm} + \frac{-4cm_{H_2O}}{12in} \right| \frac{1ft}{33.91ft_{H_2O}} = \frac{29.92inHg}{33.91ft_{H_2O}}$$

$$\Rightarrow P_{abs} = 28.62inHg$$

### برقراری تعادل در لوله های حاوی سیالات :



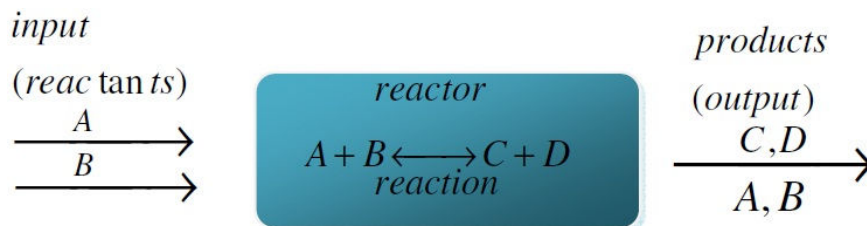
با توجه به شکل فوق داریم :

$$\rho_1 \cdot A_1 \cdot h_1 + \rho_4 \cdot g \cdot h_4 \cdot A_1 + \rho_3 \cdot g \cdot h_3 \cdot A_1 + \rho_2 \cdot g \cdot h'_2 \cdot A_1 = P_2 \cdot A_1 + \rho_1 \cdot g \cdot h_1 \cdot A_1 + \rho_2 \cdot g \cdot h_2 \cdot A_2 + \rho_2 \cdot g \cdot h'_2 \cdot A_1$$

## محاسبات استوکیومتری :

در نوشتن معادلات شیمیایی باید برای تأمین قانون بقای ماده از ضرایبی استفاده شود که به این ضرایب ، ضرایب استوکیومتری می گویند .

**نکته :** در صورتی که در حل مسائل مهندسی شیمی صحبت خاصی به میان نیاید همواره فرض بر این است که مواد اولیه (واکنش دهنده ها) به نسبت استوکیومتری با هم ترکیب شده اند و واکنش هم صد در صد انجام شده و در خروجی ها فقط محصول وجود دارد . اما این یک حالت ایده آل است و عملاً در صنعت اینگونه نیست و یکی از مواد به عنوان محدود کننده و مابقی اضافه می باشند .



**عامل محدود کننده :** واکنش دهنده ای که زودتر از سایر واکنش دهنده ها مصرف شده و باعث اتمام واکنش می شود .

**عامل اضافه :** واکنش دهنده ای که بیشتر از نسبت استوکیومتری وارد شده و مقداری از آن بدون شرکت در واکنش باقی می ماند .

**تذکر :** دلیل استفاده از عامل اضافه انجام بهتر واکنش و بالا بردن راندمان واکنش است .

درصد اضافه به صورت زیر محاسبه می شود :

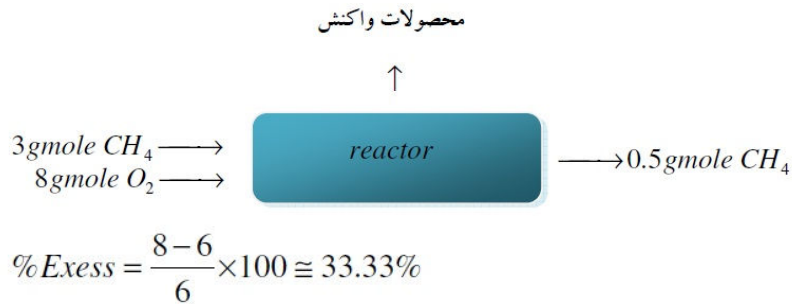
$$\%Excess = \frac{\text{مقدار اضافه}}{\text{مقداری که برای واکنش کامل با کل محدود کننده لازم است}} \times 100$$

مقدار اضافه را غالباً از تفاضل مقدار ورودی و مقدار مورد نیاز (لازم) برای ترکیب با عامل محدود کننده بدست می آورند .

**تذکر :** حتی اگر فقط قسمتی از عامل محدود کننده وارد واکنش شود ، مقادیر لازم را بر مبنای مصرف کامل عامل محدود کننده محاسبه می کنیم .



مثال : به شکل زیر توجه کنید :



### درجه تکمیل واکنش :

درصدی از عامل محدود کننده که در واکنش شرکت می کند را درجه تکمیل واکنش می گوئیم .

$$\text{درجه تکمیل واکنش} = \frac{\text{مقداری از عامل محدود کننده که در واکنش شرکت کرده است.}}{\text{عامل محدود کننده در ورودی}}$$

در مثال قبل می توان درجه تکمیل واکنش را به صورت زیر محاسبه نمود :

$$\text{درجه تکمیل} = \frac{2.5}{3} \times 100 \cong 83.33\%$$

تذکر : در صورتیکه همه مواد به نسبت استوکیومتری به کار روند درجه تکمیل نسبت به هر کدام از اجزا که حساب شود در پاسخ تفاوتی نخواهد داشت .

میزان تبدیل (Conversion)

تولید انتخابی (Selectivity)

بازده (Yield)

سنجش کمی واکنش ها :

## میزان تبدیل :

عبارت است از جزئی از خوراک یا جزئی از یک ماده موجود در خوراک که به محصول تبدیل می شود .

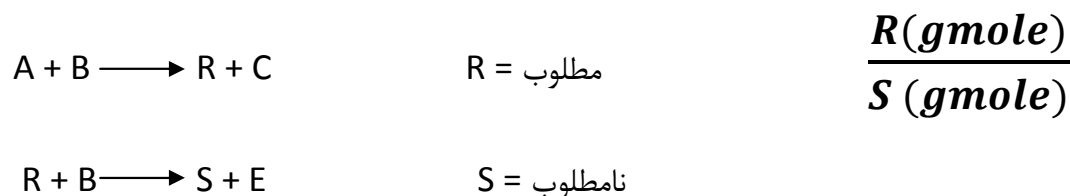
در مثال قبل داریم :

مول هایی از اکسیژن که در واکنش شرکت کرده اند  
میزان تبدیل اکسیژن در تبدیل به دی اکسید کربن =  $\frac{\text{مول های دی اکسید کربن تولیدی}}{\text{مول های دی اکسید کربن تولیدی}}$

$$\text{میزان تبدیل اکسیژن به دی اکسید کربن} = \frac{\frac{2 \text{ gmole } O_2}{1 \text{ gmole } CH_4} \times \frac{2.5 \text{ gmole } CH_4}{1 \text{ gmole } CH_4}}{\frac{1 \text{ gmole } CO_2}{1 \text{ gmole } CH_4} \times \frac{2.5 \text{ gmole } CH_4}{1 \text{ gmole } CH_4}}$$

## تولید انتخابی :

عبارت است از نسبت تعداد مول های یک محصول معین (معمولاً محصول مطلوب) به تعداد مول های یک محصول دیگر (معمولاً محصول نامطلوب) که در یک دسته واکنش ایجاد می شود .

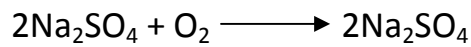


## بازده :

در مورد یک ترکیب شونده و یک محصول عبارت است از جرم یا تعداد مول محصول نهایی تقسیم بر جرم یا تعداد مول ترکیب شونده اولیه .

**تذکر مهم :** باید به خاطر داشت که معادله شیمیایی گویای مکانیزم ، سرعت و میزان پیشرفت واکنش نمی باشد . معادله شیمیایی فقط مقادیر استوکیومتری لازم برای انجام واکنش و محصول این فعل و انفعال را به دست می دهد .

**مثال :** خورگی لوله های دیگ بخار در اثر اکسیژن را می توان با استفاده از سولفیت سدیم کاهش داد ، سولفیت سدیم اکسیژن موجود در ورودی به دیگ بخار را به موجب واکنش زیر حذف می کند .



به لحاظ تئوری چند پوند سولفیت سدیم برای حذف اکسیژن موجود در 8,330,000 پوند آب لازم است ؟ در صورتیکه اکسیژن محلول در آب 10ppm بوده و خواهیم 35% سولفیت سدیم نیز در آب داشته باشیم . (  $\text{O}_2 = 32$  ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 126$  ) .

حل :

$$\% \text{Excess} = \frac{\text{مقدار مورد نیاز} - \text{مقدار ورودی}}{\text{مقدار مورد نیاز}} = 0.35$$

این مقدار با عدد یک جمع شده و در محاسبات لحاظ می گردد .

چرا ؟

زیرا این مقدار عبارت از مقدار ماده ایست که اضافه بر واکنش وارد شده و با مقدار 100% آنچه که مصرف شده جمع می شود .

$$\text{مقدار مورد نیاز} \times 1.35 = \text{مقدار مورد نیاز} + 0.35 \text{ مقدار مورد نیاز} = \text{مقدار ورودی}$$

**روش اول :**

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{10 \text{ lbm } \text{O}_2}{10^6 \text{ lbm } \text{H}_2\text{O}} \left| \frac{8,330,000 \text{ lbm } \text{H}_2\text{O}}{1} \right| \left| \frac{2 \times 126 \text{ lbm } \text{Na}_2\text{SO}_3}{32 \text{ lbm } \text{O}_2} \right| 1.35$$

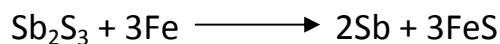
$$= 885.583 \text{ lbm}$$

**روش دوم :**

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{2 \times 126 \text{ lbm } \text{Na}_2\text{SO}_4}{32 \text{ lbm } \text{O}_2} \left| \frac{10 \text{ lbm } \text{O}_2}{10^6 \text{ lbm } \text{H}_2\text{O}} \right| \left| \frac{8,330,000 \text{ lbm } \text{H}_2\text{O}}{1} \right| 1.35$$

$$= 885.583 \text{ lbm}$$

**مثال :** فلز آنتیموان در اثر حرارت دادن به گرد نرم سولفور آنتیموان با آهن قراضه تهیه می شود ، واکنش انجام شده به قرار زیر است :



فرض کنید 6 کیلوگرم سولفور آنتیموان را با 0.25 کیلوگرم آهن حرارت داده 0.2 کیلوگرم فلز آنتیموان بدست آید مطلوب است :

الف - ترکیب شونده محدود کننده

ب - درصد ترکیب شونده اضافی

ج - درجه تکمیل واکنش

$$(\text{Sb}_2\text{S}_3 = 339.7 \quad \text{Fe} = 55.88 \quad \text{Sb} = 121.8 \quad \text{FeS} = 87.9)$$

حل :



$$n_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = \frac{m_{\text{Sb}_2\text{S}_3}}{M_{\text{Sb}_2\text{S}_3}} = \frac{600\text{gr}}{339.7} = \frac{1.76\text{gmole}}{1} = 1.76\text{gmole} \quad \text{الف :}$$

$$n_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}}} = \frac{250\text{gr}}{55.8} = \frac{4.48\text{gmole}}{3} = 1.49\text{gmole}$$

پس آهن عامل محدود کننده است.

ب:

$$\% \text{Excess} = \frac{\text{مقدار مورد نیاز } \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{مقدار ورودی } \text{Sb}_2\text{S}_3}{\text{مقدار مورد نیاز } \text{Sb}_2\text{S}_3} \times 100$$

$$\Rightarrow \% \text{Excess} = \frac{600\text{gr} - \frac{339.7\text{gr } \text{Sb}_2\text{S}_3}{3 \times 55.8} \times \frac{250\text{gr } \text{Fe}}{3 \times 55.8}}{\frac{339.73}{3 \times 55.8} \times 250} \times 100 = 18\%$$

ج:

مقداری از عامل محدود کننده که در واکنش شرکت کرده است.

درجه تکمیل واکنش = \_\_\_\_\_

مقدار عامل محدود کننده در ورودی

$$\Rightarrow \frac{\frac{3 \times 55.8 \text{ gr Fe}}{2 \times 121.8 \text{ gr Sb}} \times 200 \text{ gr Sb}}{250 \text{ gr}} \times 100 = 54.9\%$$

تذکر: در محاسبه مقدار مصرفی (مصرف شده) نسبت به هر ماده عامل محدود کننده حتماً و حتماً باید از میزان محصول حاصل شده استفاده شود.

فصل دوم :

## موازنه ماده

**مفهوم موازنه ماده :** برابر است با به کار بستن قانون بقای جرم

**سیستم :** حجمی از فضا که مطالعاتمان را روی آن متمرکز می کنیم را سیستم می نامیم .

**محیط :** هر آنچه در جهان به جز سیستم را محیط می نامیم .

**مرز سیستم :** خطوط فرضی که سیستم را از محیط جدا کرده است .

انواع سیستم :

باز : سیستمی است که ورود و خروج جرم و انرژی دارد .

بسته : سیستمی که ورود و خروج جرم و انرژی ندارد .

سیستم های پایدار (steady state) : در این سیستمها تغییرات هر چیزی با زمان مساوی با صفر است.

$$\frac{d.....}{dt} = 0$$

سیستم های ناپایدار (unsteady state) : در این سیستمها متغیرها با زمان تغییر می کنند .

دسته بندی کلی مطالعات موازنه ماده :

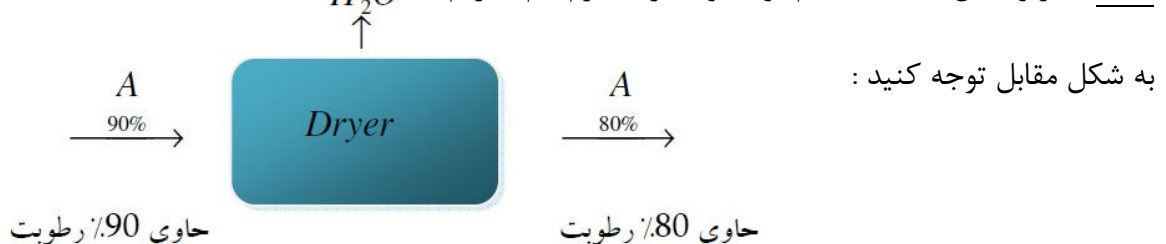
بدون واکنش

همراه با واکنش

**بررسی سیستم های بدون واکنش :**

تجمع جرم = مصرف جرم - تولید جرم + خروجی جرم - ورودی جرم

نکته : اگر واکنش نداشته باشیم تولید و مصرف جرم هم نداریم .



موازنه حول سیستم برای ماده A :

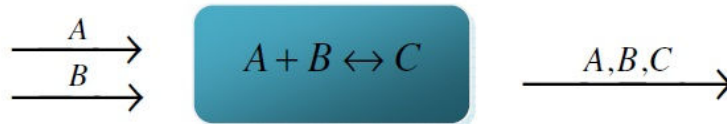
$$m_{A \text{ in}} - m_{A \text{ out}} = m_{A \text{ accumulation}}$$

برای مول هم می توان روابط را نوشت :

$$n_{A \text{ in}} - n_{A \text{ out}} = n_{A \text{ acc}}$$

تذکر : اگر سیستم پایدار باشد  $m_{\text{acc}} = 0$  و  $n_{\text{acc}} = 0$  خواهد بود .

**بررسی سیستم های همراه با واکنش :**



موازنه حول سیستم برای ماده A :

$$m_{A \text{ in}} - m_{A \text{ out}} + m_{A \text{ generation}} - m_{A \text{ consumption}} = m_{A \text{ acc}}$$

تذکر : در سیستم پایدار همواره  $\text{acc} = 0$  است . در این درس تا خلاف آن گفته نشود سیستم را پایدار (steady state) فرض می کنیم .

مثال : چنانچه در شکل زیر NaOH از طریق دو خط لوله که دو نوع محلول متفاوت را وارد می کنند وارد مخلوط کننده شوند جرم NaOH و  $\text{H}_2\text{O}$  خروجی را محاسبه کنید .



حل :

موازنه حول سیستم برای ماده NaOH :

$$m_{\text{NaOH in}} - m_{\text{NaOH out}} + \cancel{m_{\text{NaOH gen}}} - \cancel{m_{\text{NaOH cons}}} = 0$$

$$m_{\text{NaOH out}} = m_{\text{NaOH}} = 10 \times 0.8 + 15 \times 0.3 = 12.5 \text{ kg}$$



موازنه حول سیستم برای ماده  $H_2O$  :

$$m_{H_2O \text{ in}} - m_{H_2O \text{ out}} + m_{H_2O \text{ gen}} - m_{H_2O \text{ cons}} = 0$$

$$m_{H_2O \text{ out}} = m_{H_2O \text{ in}} = 10 \times 0.2 + 15 \times 0.7 = 12.5 \text{ kg}$$

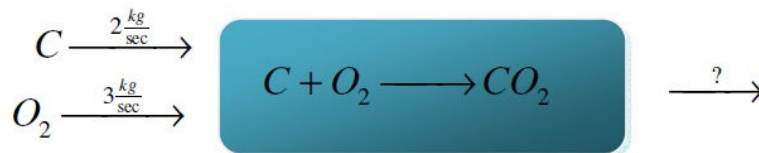
### انواع فرآیندهای شیمیایی در صنعت :

**پیوسته (continues) :** مواد اولیه دائماً وارد شده و محصولات هم دائماً خارج می شوند . در این نوع از فرآیند مواد ورودی و خروجی به صورت دبی بیان می شوند .

**ناپیوسته (batch) :** در فرآیند ناپیوسته مواد اولیه وارد شده ، سپس مدت زمانی طی می شود تا محصول تولید شود در این حالت باقی مانده به عنوان محصول از سیستم خارج می شود .

**نیمه پیوسته (semi batch) :** مواد ضمن انجام فرآیند وارد می شوند اما از سیستم خارج نمی شوند بنابراین جرم در سیستم تجمع می کند و محصول بعد از اتمام فرآیند خارج می شود .

**مثال :** در شکل زیر جرم خروجی (برحسب کیلوگرم) را برای اجزا و نیز برای کل مواد خروجی حساب کنید.



حل :

وقتی واکنش شیمیایی انجام می شود ابتدا باید واکنش به لحاظ کمی شناسایی شود .

$$n_C = \frac{2000}{12} = 166.67 \Rightarrow \frac{166.67}{1} = 166.67$$

$$n_{O_2} = \frac{3000}{32} = 93.75 \Rightarrow \frac{93.75}{1} = 93.75$$

پس ماده محدود کننده اکسیژن خواهد بود .

$$C_{cons} = 3000 \text{ gr } O_2 \times \frac{1 \text{ gmole } O_2}{16 \text{ gr } O_2} \left| \frac{1 \text{ gmole } C}{1 \text{ gmole } O_2} \right| \frac{12 \text{ gr } C}{1 \text{ gmole } C} = 1125 \text{ gr}$$

$$CO_{2\ gen} = 3000 \text{ gr } O_2 \times \frac{1 \text{ gmole } O_2}{16 \text{ gr } O_2} \left| \frac{1 \text{ gmole } CO_2}{1 \text{ gmole } O_2} \right| \frac{44 \text{ gr } C}{1 \text{ gmole } C} = 4125 \text{ gr}$$

موازنه حول سیستم برای ماده کربن :

$$n_{O_2} = \frac{3000}{32} = 93.75 \Rightarrow \frac{93.75}{1} = 93.75$$

موازنه حول سیستم برای ماده اکسیژن :

$$\dot{m}_{O_2in} - \dot{m}_{O_2out} + \dot{m}_{O_2gen} - \dot{m}_{O_2cons} = 0$$

$$\Rightarrow 3 - \dot{m}_{O_2out} + 0 - 3 = 0 \Rightarrow \dot{m}_{O_2out} = 0 \frac{Kg}{sec}$$

موازنه حول سیستم برای ماده دی اکسید کربن :

$$\dot{m}_{CO_2in} - \dot{m}_{CO_2out} + \dot{m}_{CO_2gen} - \dot{m}_{CO_2cons} = 0$$

$$\Rightarrow 0 - \dot{m}_{CO_2out} + 4.125 - 0 = 0 \Rightarrow \dot{m}_{CO_2out} = 4.125 \frac{Kg}{sec}$$

**نکته 1:** در مواردی که واکنش انجام نمی شود ، هم جرم و هم مول مواد ورودی و خروجی با هم برابر است.

**نکته 2:** در مواردی که واکنش شیمیایی اتفاق می افتد باز هم جرم کل ورودی با جرم کل خروجی مساوی است ولی مواد در ورودی و خروجی مول و جرم مساوی ندارند .

**نکته 3:** چنانچه موازنه روی عناصر بسته شود حتی در مواردی که واکنش شیمیایی انجام شود تعداد مول عناصر ورودی و خروجی و نیز تعداد کل مول های ورودی با تعداد کل مول های خروجی یکی خواهد شد .

**مثال :** اگر 300 پوند هوا و 24 پوند کربن را در دمای 600 درجه فارنهایت در راکتوری قرار دهیم و پس از احتراق کامل هیچ ماده ای در راکتور باقی نماند :

الف - چند پوند اکسیژن و چند پوند کربن خارج شده است ؟

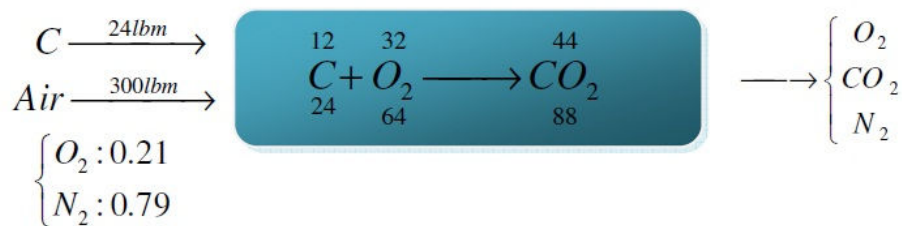
ب - چند مول کربن و چند مول اکسیژن وارد شده و چند مول از راکتور خارج شده است ؟

ج - کل مول های ورودی و خروجی چه بوده است ؟

$$n_C = \frac{24}{12} = 2 \Rightarrow \frac{2}{1} = 2$$

$$n_{O_2} = \frac{300}{29} \times 0.21 = 2.17 \Rightarrow \frac{2.17}{1} = 2.17$$

پس کربن عامل محدود کننده است .



چون درجه تکمیل واکنش داده نشده پس فرض بر این است که همه کربن ورودی مصرف می گردد .

الف :

موازنه حول سیستم برای ماده کربن :

$$m_{C \text{ in}} - m_{C \text{ out}} + m_{C \text{ gen}} - m_{C \text{ cons}} = 0$$

$$24 - m_{C \text{ out}} + 0 - 24 = 0 \Rightarrow m_{C \text{ out}} = 0$$

موازنه حول سیستم برای ماده اکسیژن :

$$m_{O_2 \text{ in}} - m_{O_2 \text{ out}} + m_{O_2 \text{ gen}} - m_{O_2 \text{ cons}} = 0$$

$$\frac{300}{29} \times 0.21 \times 32 - m_{O_2 \text{ out}} + 0 - 64 = 0 \Rightarrow m_{O_2 \text{ out}} = 5.52 \text{ lbm}$$

موازنه حول سیستم برای کل :

$$m_{\text{total}} = m_{O_2 \text{ out}} + m_{CO_2 \text{ out}} + m_{N_2 \text{ out}} =$$

$$5.52 + 88 + \frac{300}{29} \times 0.79 \times 28 = 322.35 \text{ lbm}$$

عدد دقیق 324 است (مساوی با جرم ورودی)

علت به دست نیامدن دقیق 324 : 1- خطای ناشی از گرد کردن 2 - عدم لحاظ اعداد جرم مولکولی دقیق

ب :

$$n_{C \text{ in}} = \frac{m_{C \text{ in}}}{M_C} = \frac{24}{12} = 2 \text{ lbmole}$$

$$n_{O_2 \text{ in}} = \frac{m_{O_2 \text{ in}}}{M_{O_2}} = \frac{\frac{300}{29} \times 0.21 \times 32}{32} = 2.17 \text{ lbmole}$$

$$n_{C \text{ out}} = \frac{m_{C \text{ out}}}{M_C} = \frac{0}{12} = 0$$

$$n_{O_2 \text{ out}} = \frac{m_{O_2 \text{ out}}}{M_{O_2}} = \frac{5.52}{32} = 0.17 \text{ lbmole}$$

ج :

$$n_{\text{total in}} = n_{C \text{ in}} + n_{\text{air in}} = \frac{24}{12} + \frac{300}{29} = 12.34 \text{ lbm}$$

$$n_{\text{total out}} = n_{O_2 \text{ out}} + n_{CO_2 \text{ out}} + n_{N_2 \text{ out}} = \frac{m_{O_2 \text{ out}}}{M_{O_2}} + \frac{m_{CO_2 \text{ out}}}{M_{CO_2}} + \frac{m_{N_2 \text{ out}}}{M_{N_2}}$$

$$\Rightarrow n_{\text{total out}} = \frac{5.52}{32} + \frac{88}{44} + \frac{\frac{300}{29} \times 0.79 \times 28}{28} = 10.34 \text{ lbmole}$$

### تجزیه و تحلیل مسائل موازنه مواد :

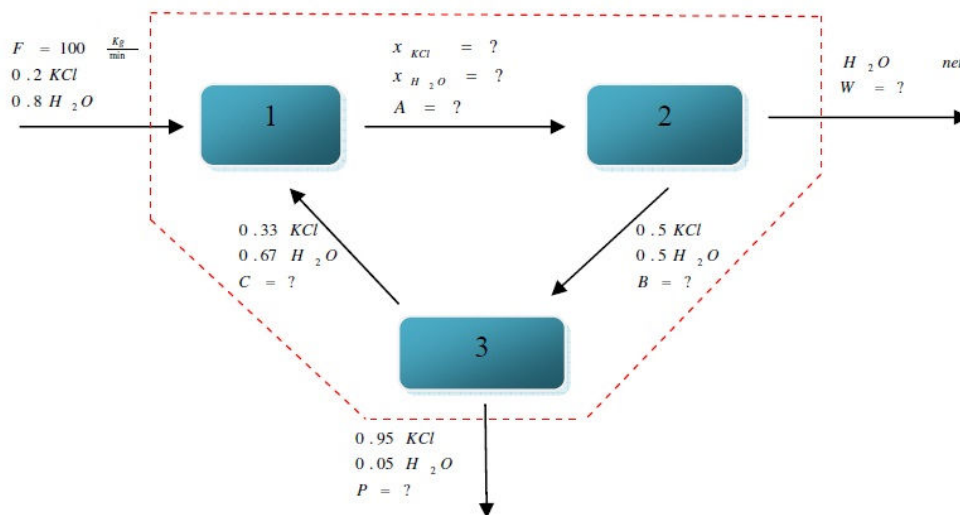
**نکته 1 :** برقراری موازنه مواد که به فراخور مسأله حول سیستم یا برای جزئی از سیستم به صورت جرمی یا مولی یا عنصری موازنه نوشته می شود و امکان دارد دستگاه های n معادله n مجهولی ظاهر شود که در صورتیکه تعداد مجهولات و معادلات مستقل یکی باشد ، دستگاه قابل حل است ولی اگر تعداد مجهولات بیشتر از تعداد معادلات باشد ، مسأله غیر قابل حل خواهد بود و بالأخره چنانچه تعداد معادلات بیشتر از تعداد مجهولات باشد از نظر ریاضی دستگاه بیشمار جواب دارد . ولی در حل مسائل موازنه مواد ما آن دسته از معادلاتی را که دقت بالاتری دارند انتخاب می کنیم و دستگاه را حل می کنیم و باقی معادلات اضافی را کنار می گذاریم .

**نکته 2:** در صورتی که خلاف موضوع گفته نشود فرآیند مورد مطالعه را پایدار (steady state) در نظر می گیریم .

### سیستم های شامل زیر سیستم :

در برخی موارد برای حل مجهولات و بدست آوردن آنها لازم است یک سیستم بزرگتر را به زیر سیستم های کوچکتر تقسیم کنیم و معادلات موازنه ماده را برای آنها به طور مستقل برقرار کنیم .

مثال زیر را در نظر بگیرید :



چنانچه بخواهیم فقط برای کل سیستم موازنه برقرار کنیم بدلیل آنکه دارای دو ماده هستیم فقط خواهیم توانست دو معادله مستقل بنویسیم در حالی که مسأله هفت مجهول دارد لذا مجبوریم برای به دست آوردن معادلات بیشتر از برقراری موازنه ماده حول زیر سیستم های شماره 1 ، 2 و 3 نیز استفاده کنیم و از بین آنها هفت معادله را انتخاب و مسأله را حل کنیم .

$$\text{Sys 1} \rightarrow \text{total} : 100 + C = A$$

$$\text{Sys 2} \rightarrow \text{total} : A - (W + B) = 0$$

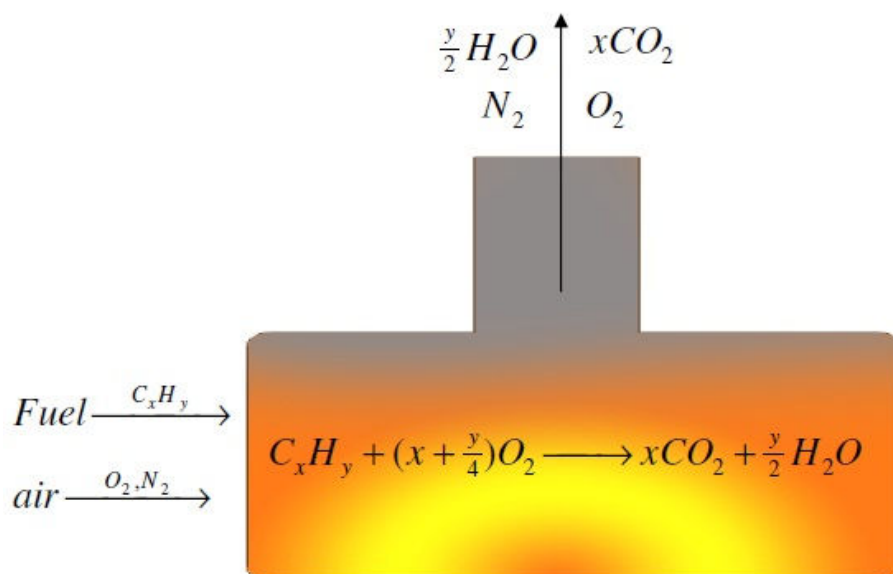
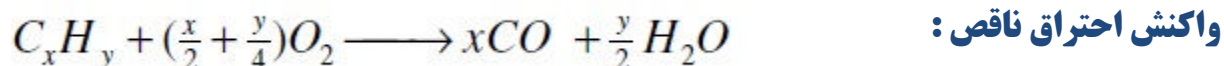
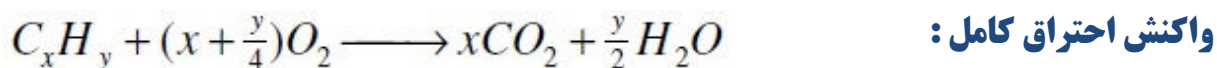
$$\text{Sys 2} \rightarrow \text{KCl} : x_{KCl} \times A - (0.5 \times B + 0) = 0$$

$$\text{Total} : F - (P + W) = 0$$

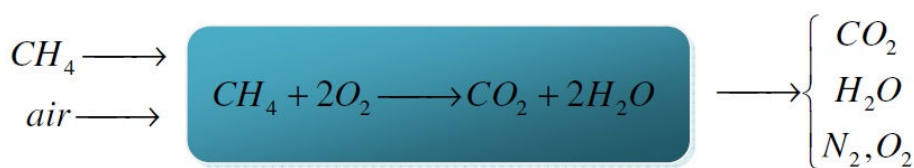
$$\text{Total} \rightarrow \text{water} : W + 0.05 \times P$$

$$\text{Total} : x_{KCl} + x_{H_2O} = 1$$

**نکته :** در مسائل مربوط به احتراق ، حتی اگر عمل احتراق به طور ناقص انجام شود مبنای محاسبات هوای اضافه بر حسب کامل خواهد بود .



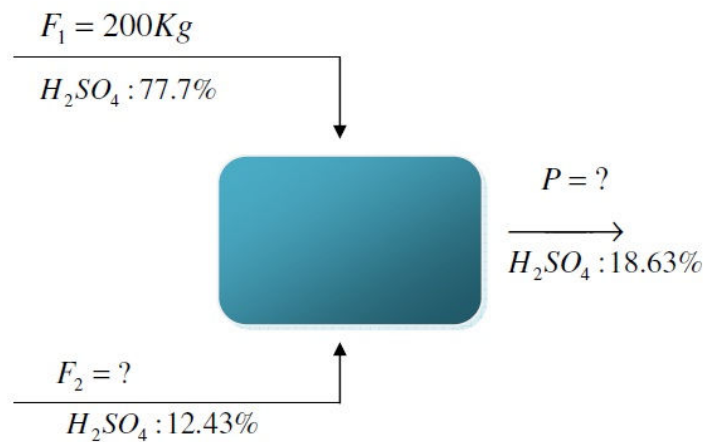
**تمرین :** اگر متان را با 130% هوای اضافه بسوزانیم ، آنالیز گازهای حاصل از احتراق را به دست آورید .



### موازنه مواد با استفاده از روش های جبری :

در صورتیکه مجهولات مسأله وابسته به یکدیگر باشند و معادلات مشترک داشته باشند ، مسائل مربوط را مسائل با روش جبری می نامند .

**مثال :** اگر مقدار 200 کیلوگرم اسیدسولفوریک 77.7٪ به مقدار نامعینی از همان اسید با غلظت 12.43٪ اضافه شود و بخواهیم محلول 18.63٪ تولید کنیم مقدار اسید 12.43٪ و 18.63٪ را مشخص کنید .



موازنه جرم کل سیستم :

$$m_{in} = m_{out}$$

$$F_1 + F_2 = P \Rightarrow P - F_2 = 200$$

موازنه ماده حول سیستم برای سولفوریک اسید :

$$m_{H_2SO_4 \text{ in}} - m_{H_2SO_4 \text{ out}} = 0$$

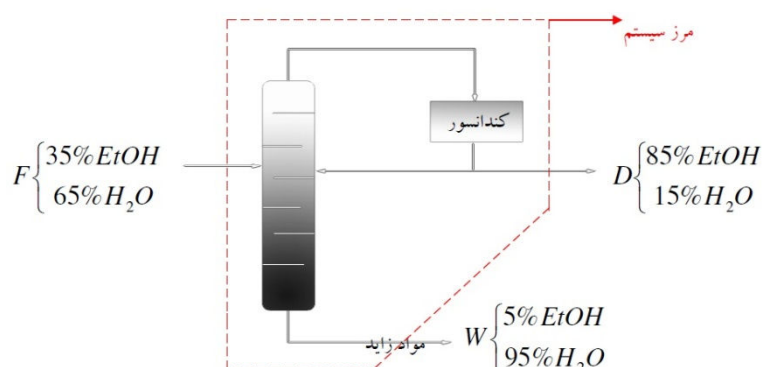
$$(200 \times 0.777 + 0.1243F_2) - 0.1863P = 0$$

$$0.1863P - 0.1243F_2 = 200 \times 0.777$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P - F_2 = 200 \\ 0.1863P - 0.1243F_2 = 200 \times 0.777 \end{cases}$$

معادلات فوق باید حل شوند .

**مثال :** در شکل زیر یک نمونه از برج تقطیر همراه با اطلاعات لازم داده شده است . مطلوب است جرم محلول مقطر بر حسب کیلوگرم به ازای هر کیلوگرم از خوراک ورودی .



حل :

	Input	Output	
	F	D	W
دبی کلی	؟	؟	؟
EtoH	0.35	0.85	0.05
H <sub>2</sub> O	0.65	0.15	0.95

موازنه جرم کلی حول سیستم :

$$m_{in} = m_{out}$$

$$F = W + D \Rightarrow W + D = 1 \quad (I)$$

موازنه ماده حول سیستم برای اتانول :

$$m_{inEtOH} - m_{outEtOH} = 0$$

$$0.35F - (0.85D + 0.05W) = 0 \quad (II)$$

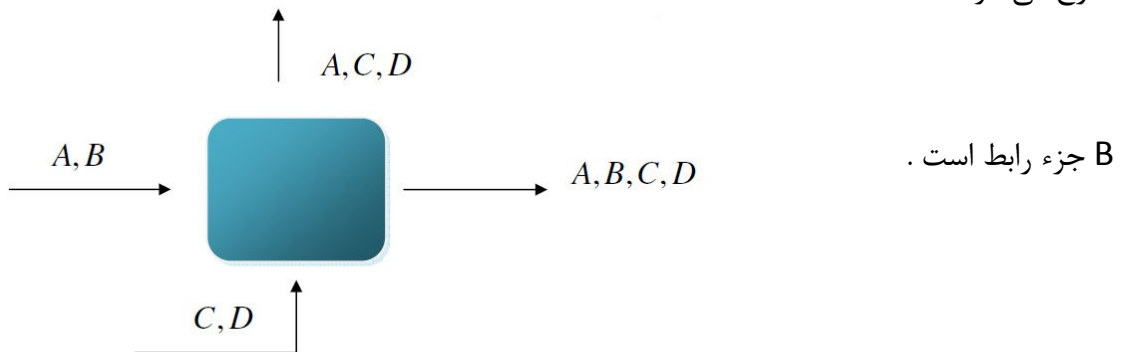
$$I, II \Rightarrow \begin{cases} W + D = 1 \\ 0.05W + 0.85D = 0.35 \end{cases} \Rightarrow W = 0.625Kg, D = 0.375Kg$$

### الگوریتم حل مسائل موازنه جرمی :

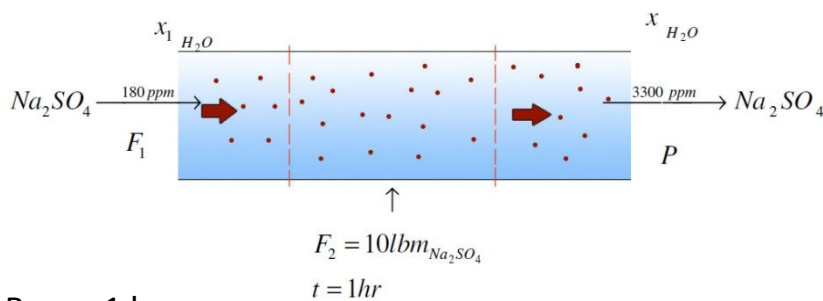
- 1- مرز سیستم را مشخص می کنیم .
- 2- ورودی ها و خروجی ها را معین کرده و در جدولی می نویسیم .
- 3- محصولات را مشخص می کنیم .
- 4- ابتدا موازنه کلی و سپس در صورت نیاز موازنه به ازای اجزا را می نویسیم .



**نکته :** یک جسم رابط ماده ای است که بدون هیچگونه تغییری و نیز بدون آنکه ماده ی دیگری به آن اضافه شود و یا از آن کاسته شود از جریانی به جریان دیگر منتقل می شود ، به عبارتی دیگر یک ماده رابط (یک جزء رابط) ماده ای است که از یک جریان وارد می شود و بدون آنکه در سایر جریان ها پخش شود از جریان خارج می گردد .



**مثال :** برای اندازه گیری شدت جریان سیال در خطوط لوله و یا دبی رودخانه ها از مواد ردیاب به مقدار ناچیز استفاده می شود . فرض کنید تجزیه آب جاری در یک رودخانه وجود  $180\text{ppm Na}_2\text{SO}_4$  را نشان می دهد . اگر  $10$  پوند  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  را به تدریج و به طور یکنواخت در مدت یک ساعت به جریان آب رودخانه بیفزاییم و تجزیه آب در پایین دست رودخانه که عمل اختلاط کامل می شود  $3300\text{ppm Na}_2\text{SO}_4$  را نشان دهد دبی آب رودخانه را بر حسب  $\frac{\text{gal}}{\text{hr}}$  به دست آورید .



Base : 1 hr

	Input		Output
	F <sub>1</sub>	F <sub>2</sub>	P
دبی کلی	?	$10 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}}$	?
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	180	100%	3300
$\text{H}_2\text{O}$	?	0	?

موازنه جرم کلی :

$$m_{in} = m_{out}$$

$$F_1 + F_2 = P \Rightarrow P - F_1 = 10 \quad (1)$$

موازنه ماده برای آب حول سیستم :

$$m_{H_2O \text{ in}} - m_{H_2O \text{ out}} = 0$$

$$F_1 \cdot x_{H_2O} - P \cdot x_{H_2O} = 0$$

$$F_1 \left(1 - \frac{180}{10^6}\right) = P \left(1 - \frac{3300}{10^6}\right) \Rightarrow P = \frac{1 - \frac{180}{10^6}}{1 - \frac{3300}{10^6}} \times F_1 \quad (2)$$

$$\begin{cases} (1) \\ (2) \end{cases} \Rightarrow F_1 = 3194.56 \text{ lbm}$$

چون مبنای محاسبات 1 ساعت است :

$$\Rightarrow \dot{m} = \frac{F_1}{1 \text{ hr}} = 3194.5 \frac{\text{lbm}}{\text{hr}}$$

برای داشتن دبی حجمی داریم :

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{3196.5 \text{ lbm}}{\text{hr}} \left| \frac{\text{ft}^3}{62.4 \text{ lbm}} \right| \frac{7.48 \text{ gal}}{1 \text{ ft}^3} = 382.9 \frac{\text{gal}}{\text{hr}}$$

نکته : تبدیل ppm به کسر جرمی

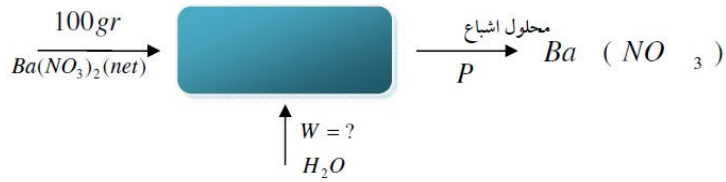
10 <sup>6</sup> gr H <sub>2</sub> O (جزء همراه)	130 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ماده اصلی)
1 gr	X جرمی

مثال : حلالیت نیترات باریم در 100 درجه سانتیگراد برابر  $34 \frac{\text{gr}}{100 \text{ gr H}_2\text{O}}$  و در صفر درجه برابر  $5 \frac{\text{gr}}{100 \text{ gr H}_2\text{O}}$

می باشد .

الف - اگر بخواهیم 100 گرم نیترات باریم خالص را به صورت یک محلول اشباع در 100 درجه سانتیگراد درآوریم چه مقدار آب مورد نیاز خواهد بود ؟

ب - اگر محلول مذکور را تا صفر درجه سرد کنیم چه مقدار نیترات باریم متبلور از محلول خارج می شود ؟



حل :

	Input		Output
	F	W	P
دبی کلی	100	?	?
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	0	?
H <sub>2</sub> O	0	0	?

الف -

بدست آوردن غلظت خروجی بر حسب جزء جرمی (X) :

$$x = \frac{m_{\text{Solute}}}{m_{\text{Solution}}} = \frac{34\text{gr}}{100 + 34\text{gr}} = 0.25$$

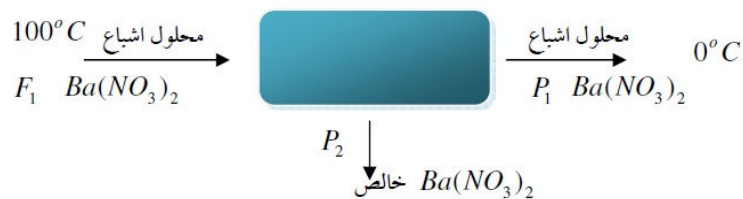
موازنه حول سیستم برای آب :

$$W = P \times (1 - 0.25) = P \times 0.75 \Rightarrow P = \frac{W}{0.75} = 1.33W$$

موازنه جرم حول سیستم :

$$100 + W = P \Rightarrow 100 + W = 1.33W \Rightarrow W = \frac{100}{0.33} = 303.03\text{Kg}$$

ب -



	Input	Output	
	F	B	P
دبی کلی	394.9	?	?
Ba(NO <sub>3</sub> )	0.25	1	?
H <sub>2</sub> O	0.75	0	?

P مرحله قبل برابر F در این مرحله است .

از قسمت قبل داریم :

$$F_1 = \frac{W}{1 - \frac{34}{134}} = \frac{294.1}{1 - \frac{34}{134}} = 394.9Kg$$

در این سؤال آب حجم رابط بوده و با نوشتن موازنه حول سیستم برای حجم رابط داریم :

$$F_1 \times (1 - \frac{34}{134}) = P_1 (1 - \frac{5}{105})$$

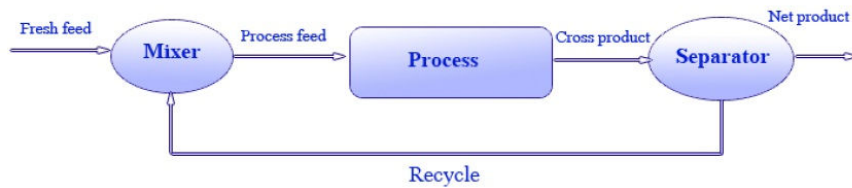
$$P_1 = \frac{394.09 \times (1 - \frac{34}{134})}{(1 - \frac{5}{105})} = 308.8Kg$$

موازنه جرم حول سیستم :

$$F_1 = P_2 + P_1 \Rightarrow P_2 = F_1 - P_1 = 394.09 - 108.8 = 85.29Kg$$

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

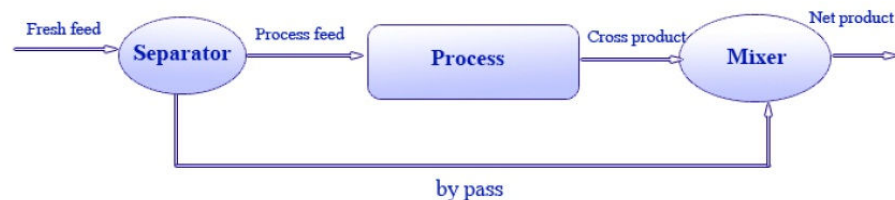
## جریان برگشتی (Recycle):



جریان های برگشتی در بسیاری از موارد از جمله برگشت دادن مواد اولیه ای که بدون شرکت در واکنش از راکتور خارج می شوند به قبل از راکتور و یا انجام امور کنترلی همچون کنترل دما ، فشار ، غلظت و . . . مورد استفاده قرار می گیرند .

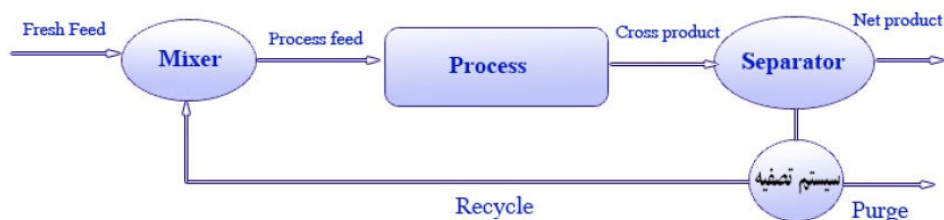
در حل مسائل جریان برگشتی باید با توجه به شرایط مسأله هرکجا که لازم بود موازنه ها را برقرار کنیم . ضمناً اگر واکنش شیمیایی اتفاق بیفتد باید به اطلاعات لازم به ویژه درجه تکمیل واکنش توجه کنیم . برای یافتن ماده ی محدود کننده باید خوراک فرآیند بررسی شود و برای یافتن اینکه چقدر از مواد وارد واکنش شده اند باید محصول نهایی بررسی شود .

## جریان کنار گذر (By Pass):

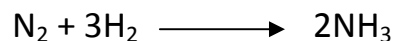
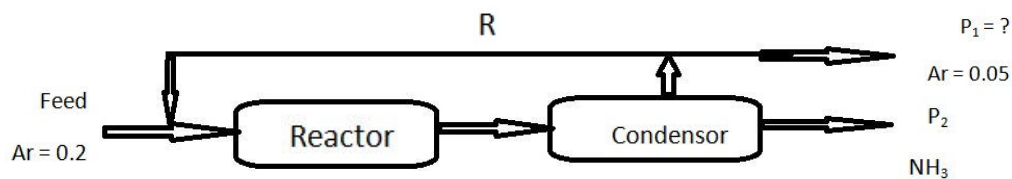


در برخی از موارد شرایط ایجاب می کند که مقداری از مواد شرکت کننده در واکنش (فرآیند) بدون اینکه وارد فرآیند شوند از کنار آن عبور کرده و با محصول میانی ترکیب شود تا محصول نهایی را تولید کند . این جریان را جریان کنار گذر می گویند .

## جریان زدایشی (Purge):



**مثال :** در فرآیند تولید آمونیاک مانند شکل زیر ، خوراک شامل هیدروژن و نیتروژن ، حاوی 20% گاز آرگون است . مقدار جریان زدایشی که دارای 5% آرگون است را محاسبه کنید . ضمناً درجه تبدیل 15% است .



Base = 100 kg of feed

موازنه کلی برای Ar حول سیستم :

$$m_{\text{Ar in}} - m_{\text{Ar out}} + m_{\text{Ar gen}} + m_{\text{Ar cons}} = \frac{dm_{\text{Ar}}}{dt}$$

$$0.2 F = 0.05 P_1 \rightarrow 0.2 \times 100 = 0.05 P_1 \rightarrow P_1 = 400 \frac{\text{gmole}}{100 \text{ gmole of feed}}$$

**نکته :** در مسائلی که درجه تبدیل داده می شود با توجه به فرمول یا رابطه درجه تبدیل که به صورت زیر است دو روش برای حل وجود دارد :

$$\text{درجه تبدیل} = \frac{\text{مولهای ماده واکنش دهنده که وارد واکنش شده است}}{\text{کل مولهای همان ماده در ورودی}}$$

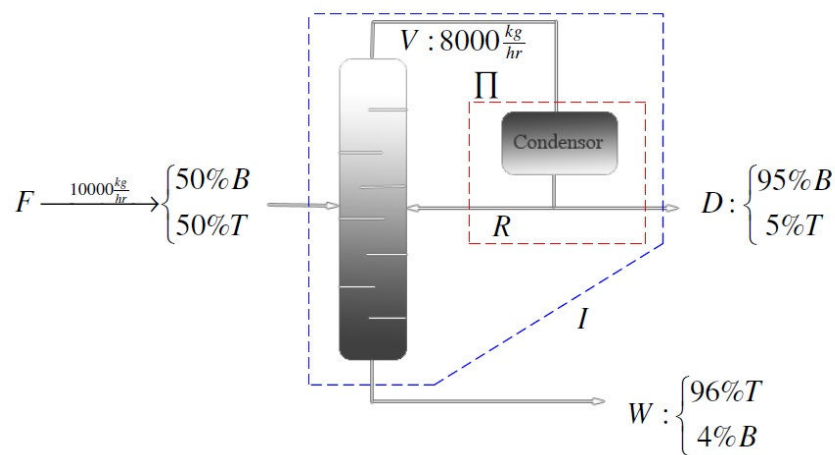
1 - معمولاً در این مسائل ، صورت کسر یعنی مقدار مول مصرف شده با استفاده از محصولات قابل محاسبه است . لذا با محاسبه مقدار مصرفی واکنش دهنده می توان کل مولهای ورودی را حساب کرد .

2 - اگر میزان کل مولهای ورودی معلوم باشد و در عین حال درجه تبدیل نیز مشخص باشد می توان با استفاده از رابطه مقدار مولهای مصرفی را محاسبه کرد و از آن می توان مقدار محصولات تولیدی و بعد موازنه های بعدی را به دست آورد .

**نکته :** در استفاده از جریان های برگشتی چنانچه این جریان را قبل از استفاده در مخلوط کننده مورد عمل تصفیه قرار دهیم و مواد زائد را از آن بگیریم جریان مواد زائد را جریان زدایشی (purge) می نامیم .

**نکته :** در صورتیکه مسأله اشاره ای نکرده باشد غلظت جریان های زدایشی و بازگشتی را یکسان در نظر می گیریم .

**مثال :** در یک برج تقطیر  $10000 \frac{kg}{hr}$  از مخلوطی متشکل از 50٪ بنزن و 50٪ تولوئن را تفکیک می شود . محصول فوقانی برج پس از عبور از کندانسور محتوی 95٪ بنزن و مواد خروجی از قسمت تحتانی برج دارای 96٪ تولوئن می باشد . شدت جریان بخار ورودی به کندانسور از قسمت فوقانی برج  $8000 \frac{kg}{hr}$  است . جزئی از این محصول را به صورت جریان برگشتی به برج برمی گردانیم و باقیمانده آن جهت مصارف دیگر خارج می شود . با فرض آنکه جریان فوقانی برج  $V$  ، محصول خروجی  $D$  و جریان برگشتی  $R$  دارای ترکیب مشابه باشند مطلوب است محاسبه نسبت مقدار جریان برگشتی به محصول خروجی .



حل :

	ورودی	خروجی		جریان های داخلی	
	F	D	W	R	V
دبی کلی	$10000 \frac{kg}{hr}$	?	?	?	$8000 \frac{kg}{hr}$
B	0.5	0.95	0.04	0.95	0.95
T	0.5	0.05	0.96	0.05	0.05

$$\frac{R}{D} = ?$$

Base : 1hr

موازنه کلی حول سیستم کلی (I)

$$\left\{ \begin{array}{l} F = D + W \\ 47 \end{array} \right.$$

$\Rightarrow$

$$D = 10000 - W \quad (1)$$

$$10000 = D + W$$

موازنه B حول سیستم (I)

$$x_{B_F} F = x_{B_D} D + x_{B_W} W$$

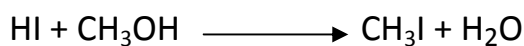
$$0.5(10000) = 0.95D + 0.4W$$

موازنه کلی حول سیستم (II)

$$\left\{ \begin{array}{l} V = R + D \\ 8000 = R + 5050 \end{array} \right. \Rightarrow R = 2950 \text{ kg}$$

$$\frac{R}{D} = \frac{2950}{5050} = 0.584$$

مثال : در یک روش تولید یودو متیل  $2000 \frac{kg}{day}$  اسید یودوهیدریک را به متانول اضافی اثر می دهیم و واکنش زیر اتفاق می افتد :



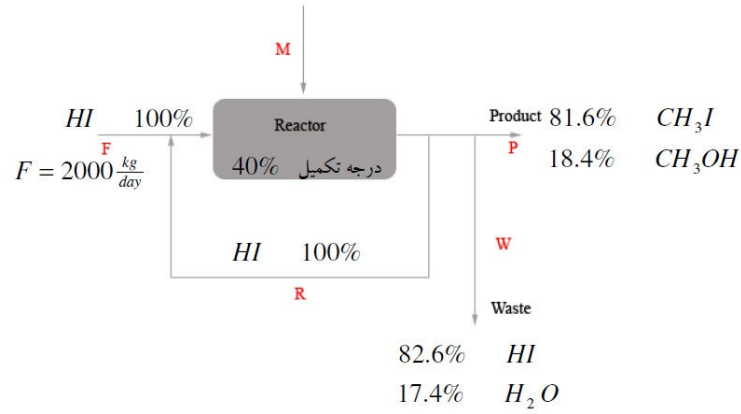
اگر محصول محتوی 81.6 درصد وزنی  $CH_3I$  به همراه متانول ترکیب نشده باشد و پساب متشکل از 82.6 درصد وزنی اسیدیودوهیدریک و 17.4% آب فرض شود و درجه تکمیل واکنش در رآکتور 40% باشد مطلوب ایت :

الف - وزن متانول اضافه شده در روز

ب- مقدار HI در جریان برگشتی

$$HI = 128 \quad CH_3OH = 30 \quad CH_3I = 142 \quad H_2O = 18$$





حل :

	F	M	P	W	R
دبی	$2000 \frac{kg}{day}$	?	?	?	?
HI	1	0	0	0.826	1
CH <sub>3</sub> OH	0	1	0.184	0	0
CH <sub>3</sub> I	0	0	0.816	0	0
H <sub>2</sub> O	0	0	0	0.174	0

Base : 1day

موازنه حول سیستم برای HI :

$$m_{HI \text{ in}} - m_{HI \text{ out}} + m_{HI \text{ gen}} - m_{HI \text{ cons}} = 0$$

$$(1) \quad 2000 - 0.826W + 0 - (2000 + R)0.4 = 0$$

موازنه ماده حول کل سیستم برای CH<sub>3</sub>OH :

$$m_{CH_3OH \text{ in}} - m_{CH_3OH \text{ out}} + m_{CH_3OH \text{ gen}} - m_{CH_3OH \text{ cons}} = 0$$

$$(2) \quad M - 0.184P + 0 - \frac{30 \times (2000 + R) \times 0.4}{128} = 0$$

موازنه ماده حول کل سیستم برای CH<sub>3</sub>I :

$$m_{CH_3I \text{ in}} - m_{CH_3I \text{ out}} + m_{CH_3I \text{ gen}} - m_{CH_3I \text{ cons}} = 0$$

$$(3) \quad 0 - 0.816P + \frac{142 \times (2000 + R) \times 0.4}{128} - 0 = 0$$

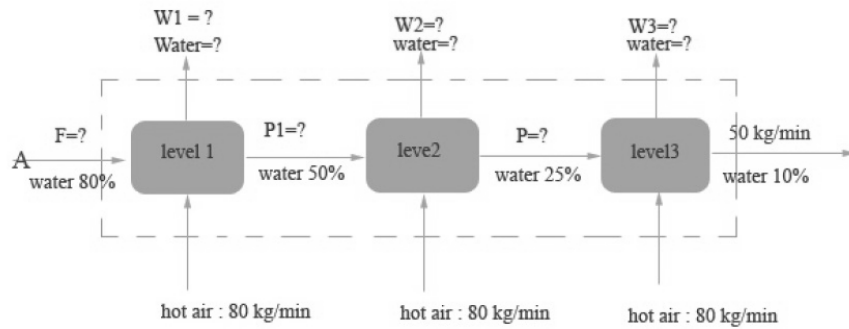
موازنه ماده حول کل سیستم برای آب :

$$m_{H_2O \text{ in}} - m_{H_2O \text{ out}} + m_{H_2O \text{ gen}} - m_{H_2O \text{ cons}} = 0$$

$$(4) \quad 0 - 0.174W + \frac{18 \times (2000 + R) \times 0.4}{128} - 0 = 0$$

با حل دستگاه معادلات فوق مجهولات به دست خواهد آمد .

**تمرین** - در شکل زیر ماده مرطوب A در 3 مرحله توسط هوای گرم که خودش شامل 5% رطوبت می باشد خشک می گردد . با فرض اینکه کلیه درصدهای داده شده جرمی باشند مقادیر مجهول روی شکل را به دست آورید .



### فصل 3

گاز ، بخار ، مایع و جامد

## گاز ، بخار ، مایع و جامد :

در بسیاری از طراحی ها نیاز است که خواص سیستم به خصوص ارتباط  $V, P$  و  $T$  که به ترتیب نشان دهنده ی فشار ، حجم و دمای سیستم هستند مشخص گردند تا بتوان دستگاهها ، ظروف ، پمپها ، کمپرسورها و فرآیندهای مختلفی همچون فرآیندهای نیروگاهی را طراحی کرد .

### تخمین خواص فیزیکی مواد به روشهای زیر انجام می شود :

1 – استفاده از جداول و اطلاعات تجربی و آزمایشگاهی که دیگران به دست آورده اند و در کتب مرجع و منابع مربوطه چاپ شده است .

2 – استفاده از قوانین و روابط تئوری و تجربی معتبر

3 – اندازه گیری خواص مورد نظر توسط خود شخص

از آنجا که برای همه ی ترکیبهای موجود در طبیعت اطلاعات تجربی دقیق در دسترس نمی باشد لذا در مواقعی که اطلاعات آزمایشگاهی وجود ندارد باید خواص مورد نظر را بر اساس پایداری از اصول مورد قبول مثل قانون گازهای کامل و یا روابط تجربی تخمین زد .

**تذکر :** برای حل مسائل مربوط به موازنه در فرآیندهای واقعی دانستن خواص فیزیکی سیالات و جامدات ضروری است .

**تذکر :** اگر تعیین حجم یک ظرف به منظور ذخیره سازی مقداری گاز تحت فشار و دما مورد نظر باشد باید روابط بین حجم ، مقدار (مول) ، دما و فشار موجود باشد .

## گازها :

گاز ایده آل : گاز ایده آل گازی است که بتوان از هم برکنش ذرات آن صرف نظر کرد .

$$PV = nRT$$

معادله ی گازهای کامل :

$P$  : فشار مطلق       $V$  : حجم       $n$  : تعداد مول       $R$  : ثابت عمومی گازها       $T$  : دمای مطلق

**نکته 1:** در رابطه ی فوق دما و فشار حتماً باید مطلق باشند .

**نکته 2:** واحد دما ، فشار ، مول و حجم باید با واحد R همخوانی داشته باشند .

$$R = \frac{PV}{nT} \quad SI : \frac{(pa)(m^3)}{(gmole)(k)} \quad \text{نکته 3 : واحد R}$$

$$R = 8.314$$

### قانون آووگادرو :

هر گرم مول از گاز ایده آل در شرایط STP دارای 22.4 لیتر حجم است .

به عبارت دیگر در فشار و دمای ثابت از هر گاز حجم متناسب با تعداد مول های آن است .

**نکته:** همان گونه که در نکته 2 گفته شد کلیه پارامترها در رابطه  $PV = nRT$  باید با واحد R همخوانی داشته باشند ، برای انجام این کار می توان یکی از دو روش زیر را انتخاب کرد :

1- تغییر واحد های مسأله مطابق R موجود (گفته شده در مسأله)

2- تغییر واحد R مطابق داده های مسأله

**مثال:** حجمی که توسط  $88 \text{ lb}_m$  دی اکسید کربن در فشار 32.2 فوت آب و دمای 15 درجه سانتیگراد اشغال می شود را محاسبه کنید .

$$R = \frac{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{gmole} \cdot \text{K}} \left| \frac{454 \text{ gmole } CO_2}{\text{lbmole}} \right| \frac{33.91 \text{ ft}_{H_2O}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 1.26 \frac{\text{ft}_{H_2O} \cdot \text{m}^3}{\text{lbmole} \cdot \text{K}}$$
$$V = \frac{1.26 \text{ ft}_{H_2O} \cdot \text{m}^3}{\text{lbmole} \cdot \text{K}} \left| \frac{1 \text{ lbmole } CO_2}{44 \text{ lbmole}} \right| \frac{88 \text{ lb } CO_2}{32.2 \text{ ft}_{H_2O}} \left| \frac{288 \text{ K}}{32.2 \text{ ft}_{H_2O}} \right| = 22.539 \text{ m}^3$$

**مثال:** مقدار 10 پوند گاز دی اکسید کربن در یک مخزن آتش نشانی به حجم 20 فوت مکعب و دمای 30 درجه سانتیگراد موجود است ، با فرض آنکه قانون گاز کامل صادق باشد تعیین کنید که اگر برای اطمینان از پر بودن مخزن امتحان عمل بیاوریم فشارسنج نسبی چه فشاری را باید نشان دهد ؟

حل :

$$10lb_m CO_2 = m$$

$$V = 20 ft^3$$

$$T = 30^\circ C$$

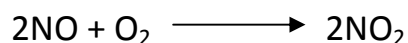
$$R = 10.73 \frac{(psia)(ft^3)}{(lbmole)(R)}$$

$$P = \frac{\frac{10}{44} lbmole}{(lbmole)(R)} \left| \frac{10.73(psia)(ft^3)}{(lbmole)(R)} \right| \left| \frac{(30 + 273)}{1K} \right| \left| \frac{1.8R}{20 ft^3} \right| = 66.50 Psia$$

$$P_{abs} = P_{rel} + P_{air} \Rightarrow P_{rel} = P_{abs} - P_{air} = 66.50 - 14.7 = 51.80 Psig$$

تذکر : در مثال فوق چون فشار هوا داده نشده یعنی فشار هوا استاندارد در نظر گرفته می شود .

مثال : فرض کنید نمونه ای از مخلوطی از مونوکسید نیتروژن در یک ظرف به حجم  $100 cm^3$  و دمای  $30^\circ C$  درجه سانتیگراد وجود دارد . واکنش زیر در ظرف به وقوع می پیوندد :



اگر جرم کل موجود در ظرف  $0.291$  گرم (مخلوط  $NO$  ،  $NO_2$ ) بوده و فشار ظرف  $170 Kpa$  باشد محاسبه کنید چند درصد مخلوط  $NO$  و چند درصد  $NO_2$  می باشد ؟

$$V = 100 cm^3$$

$$T = 30^\circ C$$

$$m = 0.291 gr$$

$$P = 170 Kpa$$

$$M_{w:NO} = 30$$

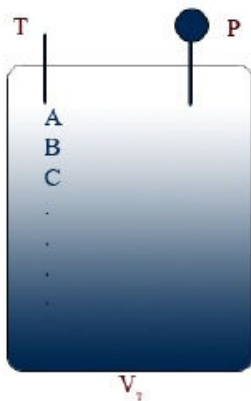
$$M_{w:NO_2} = 46$$

$$PV = nRT$$

$$\Rightarrow n = \frac{PV}{RT} = \frac{(gmole)(K)}{8.31(Pa)(m^3)} \left| \frac{170 \times 10^3 Pa}{(30 + 273)K} \right| \left| \frac{100 cm^3}{100^3 cm^3} \right| \left| \frac{1 m^3}{100^3 cm^3} \right|$$

$$= 0.0068 gmole$$

### قانون دالتون:



اگر A و B و C و ... گازهای ایده آل باشند،

$$PV_t = n_t RT \quad (1)$$

$$n_t = n_A + n_B + \dots$$

برای تک تک گازها می توان نوشت:

$$P_A V_t = n_A RT$$

$$P_B V_t = n_B RT$$

.

.

.

$$\frac{P_A + P_B + \dots}{V_t} = \frac{n_t RT}{V_t} \quad (2)$$

قانون دالتون:

$$(1), (2) \Rightarrow P_t = P_A + P_B + \dots = \sum_{i=1}^n P_i$$

جمع فشارهای جزئی = فشار کل در مخلوط های ایده آل

محاسبه فشار جزئی:

$$(3) \quad P_t \cdot V_t = n_t \cdot R \cdot T$$

$$(4) \quad P_i \cdot V_t = n_i \cdot R \cdot T$$

$$\frac{(4)}{(3)} \Rightarrow \frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{n_t} = y_i$$

$$\Rightarrow P_i = P_t \cdot y_i$$

$$P_i = P_t \cdot y_i$$

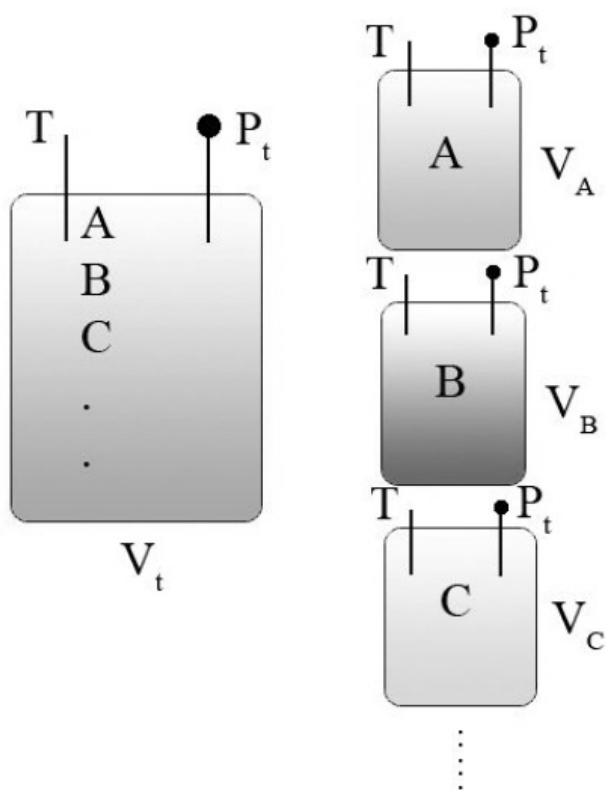
کاربرد  $P_i = P_t y_i$  :

1 - مخلوط گازی شامل اجزای  $i$  داریم .

2 - تک فاز داریم ، یعنی همه ی عناصر در فاز گاز هستند .

### قانون آمالات :

با توجه به شکل زیر داریم :



$$P_t V_A = n_A RT$$

$$P_t V_B = n_B RT$$

⋮

---

$$P_t (V_A + V_B + \dots) = n_t RT \quad (1)$$

$$P_t V_t = n_t RT \quad (2)$$

$$56 \quad (1), (2) \Rightarrow V_t = V_A + V_B + \dots$$



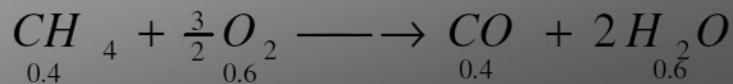
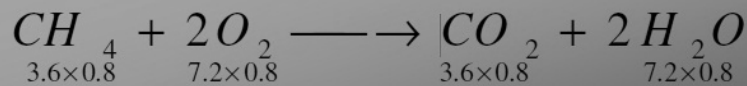
## محاسبه حجم جزئی :

$$V_i = V_t \cdot y_i$$

**مثال :** چنانچه گاز متان را با 20% هوای اضافه در یک محفظه احتراق در بسته ابتدا مخلوط کنیم و سپس بوسیله جرقه الکتریکی عمل احتراق انجام شود به گونه ای که 10% متان ناقص بسوزد و درجه پیشرفت واکنش احتراق کامل نیز 80% باشد و بعد از اتمام احتراق فشارسنج ، فشار محفظه را 3 اتمسفر نشان دهد با فرض اینکه حجم ظرف 3 متر مکعب و مقدار متان تزریقی به آن 64 گرم باشد :

الف - دمای محفظه را بعد از اتمام احتراق محاسبه کنید .

ب - فشار و حجم جزئی مواد باقیمانده در محفظه را به دست آورید .



64gr  $CH_4$

الف :

$$\Rightarrow n_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{M_{CH_4}} = \frac{64}{16} = 4 \text{ gmole}$$

$$P_t V_t = n_t R T$$

$$\Rightarrow T = \frac{P_t \cdot V_t}{n_t R}$$



با توجه به نسبت ضرایب استوکیومتری در واکنش فوق و با توجه به اینکه اکسیژن ورودی بر اساس احتراق کامل محاسبه می گردد :

اکسیژن مورد نیاز = 8 gmole

اکسیژن ورودی =  $8 \times 1.2 = 9.6 \text{ gmole}$

نیترژن مورد نیاز =  $9.6 \times \frac{79}{21} = 36.11 \text{ gmole}$

موازنه حول سیستم برای  $\text{CO}_2$ :

$$n_{\text{CO}_2 \text{ in}} - n_{\text{CO}_2 \text{ out}} + n_{\text{CO}_2 \text{ gen}} - n_{\text{CO}_2 \text{ cons}} = 0$$

$$0 - n_{\text{CO}_2 \text{ out}} + 3.6 \times 0.8 - 0 = 0$$

---

$$n_{\text{CO}_2 \text{ out}} = 2.88 \text{ gmole}$$

موازنه حول سیستم برای  $\text{H}_2\text{O}$ :

$$n_{\text{H}_2\text{O} \text{ in}} - n_{\text{H}_2\text{O} \text{ out}} + n_{\text{H}_2\text{O} \text{ gen}} - n_{\text{H}_2\text{O} \text{ cons}} = 0$$

$$n_{\text{H}_2\text{O} \text{ out}} = n_{\text{H}_2\text{O} \text{ gen}} = 7.2 \times 0.8 + 0.8 = 6.56 \text{ gmole}$$

موازنه حول سیستم برای ماده  $\text{CO}$ :

$$n_{\text{CO} \text{ in}} - n_{\text{CO} \text{ out}} + n_{\text{CO} \text{ gen}} - n_{\text{CO} \text{ cons}} = 0$$

$$\Rightarrow n_{\text{CO} \text{ out}} = 0.4 \text{ gmole}$$

موازنه حول سیستم برای ماده  $\text{O}_2$ :

$$n_{\text{O}_2 \text{ in}} - n_{\text{O}_2 \text{ out}} + n_{\text{O}_2 \text{ gen}} - n_{\text{O}_2 \text{ cons}} = 0$$

$$9.6 - n_{\text{O}_2 \text{ out}} + 0 - (7.2 \times 0.8 + 0.6) = 0$$

$$\Rightarrow n_{\text{O}_2 \text{ out}} = 3.24 \text{ gmole}$$

موازنه حول سیستم برای ماده  $\text{N}_2$ :

$$n_{\text{N}_2 \text{ in}} - n_{\text{N}_2 \text{ out}} + n_{\text{N}_2 \text{ gen}} - n_{\text{N}_2 \text{ cons}} = 0$$

$$\Rightarrow n_{\text{N}_2 \text{ in}} = n_{\text{N}_2 \text{ out}} = 36.11 \text{ gmole}$$

$$n_{\text{CH}_4 \text{ in}} - n_{\text{CH}_4 \text{ out}} + n_{\text{CH}_4 \text{ gen}} - n_{\text{CH}_4 \text{ cons}} = 0$$

موازنه برای  $\text{CH}_4$ :

$$4 - n_{\text{CH}_4 \text{ out}} + 0 - (3.6 \times 0.8 + 0.4) = 0$$

$$58 \quad n_{\text{CH}_4 \text{ out}} = 0.72 \text{ gmole}$$

جزء	N (gmole)	y
CO2	7.88	0.057
CO	0.4	0.008
H2O	6.56	0.131
CH4	0.72	0.014
O2	3.24	0.064
N2	36.11	0.72
جمع کل	49.91	0.99

$$T = \frac{3atm}{1} \times \frac{1.013 \times 10^5 pa}{1} \times \frac{3m^3}{1} \times \frac{1}{49.91 gmole} \times \frac{gmole \cdot K}{8.314 Pa \cdot m^3}$$

$$= \frac{3 \times 1.013 \times 10^5 \times 3}{49.91 \times 8.314} = 2197.12K = 1924.12^\circ C$$

ب :

$$CO_2 \begin{cases} P_{CO_2} = P_t \cdot y_{CO_2} = 3atm \times 0.057 \\ V_{CO_2} = V_t \times y_{CO_2} = 3m^3 \times 0.057 \end{cases}$$

### گازهای حقیقی :

تعریف : گازی که نتوان از بر هم کنش ذرات آن صرف نظر کرد .

تذکر : ایده آل بودن یک گاز امر کاملاً نسبی است و بستگی به دما و فشار و نوع فرآیند دارد . به طوری که یک گاز را امکان دارد در یک شرایط ایده آل و در شرایط دیگر حقیقی فرض کنیم .

**نکته** افزایش فشار در دمای ثابت و یا کاهش دما در فشار ثابت هردو باعث می شوند که از گاز ایده آل فاصله بگیریم و به سمت گازهای حقیقی نزدیک شویم در این صورت خطای رابطه  $PV = nRT$  افزایش می یابد و دیگر نمی توان از آن استفاده کرد .

**تذکر:** در مورد گازهای حقیقی معادله حالت ساده و جامعی وجود ندارد . دانشمندان برای برخی گازهای خاص در محدوده های دما فشار مشخص آزمایشاتی انجام داده اند و یک سری معادلات تجربی به دست آورده اند که این معادلات فقط برای همان محدوده ی دما ، فشار قابل استفاده است . از جمله معادلات تجربی اولیه معادله ی حالت **وان در والس** است .

### معادله وان در والس :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

a , b : ثابت هایی هستند که برای هر گاز از طریق آزمایش به دست می آید .

P : فشار مطلق      n : تعداد مول      T : دمای مطلق      V : حجم      R : ثابت گازها

واحد b :

$$[nb] = [V] \Rightarrow [b] = \frac{[V]}{[n]}$$

$$SI : \frac{m^3}{gmole}$$

واحد a :

$$\left[\frac{n^2 a}{V^2}\right] = [P] \Rightarrow [a] = \frac{[P][V]^2}{[n]^2}$$

$$SI : \frac{Pa.(m^3)^2}{(gmole)^2}$$

## پیدا کردن مجهولات از معادله وان در والس :

1- اگر T مجهول باشد :

$$T = \frac{(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb)}{nR}$$

2- اگر P مجهول باشد :

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

3- اگر V مجهول باشد :

$$V^3 + \left(\frac{nRT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{n^2 a}{P}\right)V - \frac{n^3 ab}{P} = 0$$

با حل معادله درجه 3 مجهول به دست خواهد آمد .

## معادله حالت تراکم پذیری برای گاز حقیقی :

$$PV = ZnRT$$

$$Z = f(T_r, P_r)$$

Z : ضریب تراکم پذیری

$T_r$  : دمای نقصانی (کاهیده)

$P_r$  : فشار نقصانی (کاهیده)

**نکته 1** : برای گازهای ایده آل Z برابر واحد است ولی برای گازهای حقیقی مقادیری کوچکتر یا بزرگتر از واحد است . بنابراین هر قدر مقدار Z از واحد دورتر باشد انحراف گاز از حالت ایده آل بیشتر است .

**نکته 2:** جهت محاسبه ی  $P, V$  و  $T$  گازهای حقیقی دو روش وجود دارد :

1 – با استفاده از معادلات حالت که عمدتاً تجربی اند .

2 – استفاده از ضریب تراکم پذیری ( $Z$ ) و معادله ی  $PV = ZnRT$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}$$

$V_c$  : حجم بحرانی

$P_c$  : فشار بحرانی

$T_c$  : دمای بحرانی

با داشتن  $T_r$  و  $P_r$  و با استفاده از گراف های صفحات 298 تا 300 کتاب می توان مقدار  $Z$  را به دست آورد .  
و برای محاسبه ی  $P_c$  و  $T_c$  می توان از ضمیمه پیوست D کتاب استفاده نمود .

### سیستم های تک فاز – مخلوط گازی – گازهای حقیقی :

در مورد گازهای حقیقی از آنجا که نمی توان از برهم کنش ذرات آنها صرف نظر کرد ، روابط مورد نظر برای مخلوط آنها نیز با گازهای ایده آل متفاوت است ، در این راستا چهار روش برای انجام محاسبات در مخلوط گازهای حقیقی وجود دارند .

#### 1- معادلات حالت :

$$P_A = \frac{n_A RT}{V - n_A b_A} - \frac{n_A^2 a_A}{V^2}$$

به عنوان مثال برای معادله وان در والس :

$$P_B = \frac{n_B RT}{V - n_B b_B} - \frac{n_B^2 a_B}{V^2}$$

⋮  
⋮

با جمع تمام معادلات فوق خواهیم داشت :

$$P_t = \sum_{i=1}^n P_i = RT \left( \frac{n_A}{V - n_A b_B} + \dots \right) - \frac{1}{V^2} (n_A^2 a_A + \dots)$$

## 2- متوسط ثابت ها در معادلات حالت :

به عنوان مثال در معادله وان در والس داریم :

$$b_{mix} = b_A y_A + b_B y_B + \dots$$

$$a_{mix}^{\frac{1}{2}} = a_A^{\frac{1}{2}} y_A + a_B^{\frac{1}{2}} y_B + \dots$$

For mixture :

$$\left(P + \frac{n_t^2 \cdot a_{mix}}{V^2}\right)(V - n_t b_{mix}) = n_t RT$$

## 3- روش کی :

استفاده از این روش بسیار ساده و دقت نسبتاً خوبی دارد . در این روش مخلوط مانند یک گاز خالص در نظر گرفته می شود و معادله حالت ضرائب تراکم پذیری ( $PV = Z_m nRT$ ) به کار می رود .  $Z_m$  ضریب تراکم پذیری متوسط مخلوط گازی است که برای تعیین آن مشخصات نقطه ی شبه بحرانی مخلوط استفاده می شود .

مراحل این عمل به ترتیب زیر است :

1-  $Z_m$  با استفاده از خصوصیات کاهش یافته (نقصانی) مخلوط محاسبه می شود ، برای این منظور ابتدا

$P'_c$  و  $T'_c$  با توجه به نسبت تعداد مولهای هرگاه ناخالص (اجزای مخلوط) به صورت زیر محاسبه می شود:

$$\begin{cases} P'_c = P_{cA} \cdot y_A + P_{cB} \cdot y_B + \dots \\ T'_c = T_{cA} \cdot y_A + T_{cB} \cdot y_B + \dots \end{cases}$$

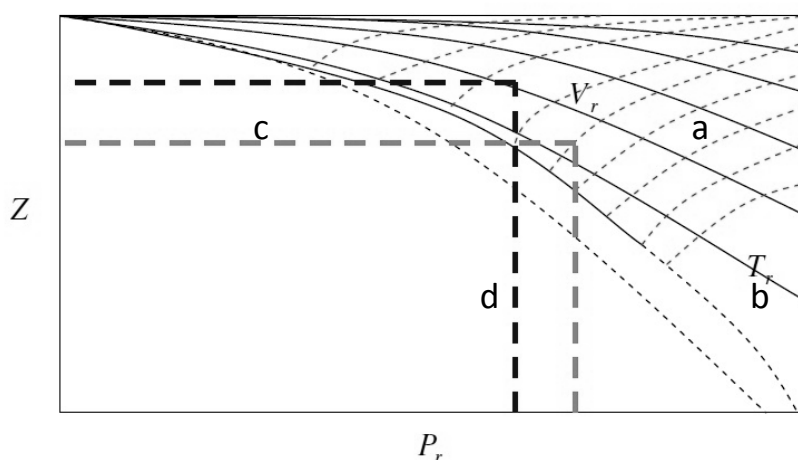
سپس حالت کاهش یافته با توجه به فشار و دمای مخلوط محاسبه می شود :

$$P'_r = \frac{P_t}{P'_c} \quad \text{و} \quad T'_r = \frac{T}{T'_c}$$

آنگاه مقدار  $Z_m$  از روی نمودارهای مربوطه خوانده می شود .

2- در رابطه ی  $PV = Z_m nRT$  قرار داده و حجم محاسبه می شود .

در شکل زیر نمونه ای از منحنی های عمومی تراکم پذیری را مشاهده می کنید که به صورت کیفی ترسیم شده است .



**نکته 1:** در شکل فوق خطوط نقطه چین (a) بیانگر  $V_r$  و خطوط سیاه رنگ (b) نشانگر  $T_r$  می باشند .

**نکته 2:** در صورت مشخص بودن  $P_r$  و  $T_r$  به روش ترسیم شده ی خط  $d$  و در صورت مشخص بودن  $V_r$  و  $P_r$  به روش ترسیم شده ی خط  $c$  مقدار  $Z$  از نمودار خوانده می شود .

**نکته 3:** نمودار فوق شماتیکی از منحنی های ضریب تراکم پذیری در فشارهای پایین می باشد . نمودار های مربوط به فشارهای متوسط و بالا به گونه ای دیگر است اما طریقه ی کار با آنها مشابه روش ذکر شده است . نمونه ای از این نمودارها در صفحات 297 تا 301 کتاب موجود می باشد .

#### 4- روش محاسبه ی $Z_m$ با استفاده از $Z$ تک تک گازها (متوسط ضریب تراکم پذیری):

بعد از به دست آوردن  $Z_m$  استفاده از رابطه  $PV = Z_m nRT$  محاسبات  $P$  ،  $V$  و  $T$  انجام می شود .

$$Z_m = Z_A y_A + Z_B y_B + \dots$$

از آنجایی که  $Z$  تابع فشار و دمای بحرانی است لازم است فشاری برای تعیین  $P_r$  انتخاب شود .

برای تعیین  $Z_A$  و  $Z_B$  و ... به دو صورت می توان عمل کرد :

1- استفاده از قانون دالتون      2- استفاده از قانون آماگات



اگر قانون دالتون ( $P_A = P_t \gamma_A$ ) در مورد فشارهای جزئی صدق کند آنگاه :

$$\left. \begin{aligned} P_{rA} &= \frac{P_A}{P_{cA}} \\ T_{rA} &= \frac{T}{T_{cA}} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \text{جدول یا نمودار} \longrightarrow Z_B \text{ و } Z_A \longrightarrow \text{از روی نمودار} \longrightarrow Z_m \text{ حساب می شود}$$

اگر قانون آماگات صادق باشد مقدار  $P_{rA}$  و  $T_{rA}$  و  $V_{rA}$  از رابطه ی زیر محاسبه می شود :

$$P_{rA} = P_t / P_{cA}$$

$$T_{rA} = T / T_{cA}$$

$$V_{rA} = V_A / V_{cA}$$

در اینجا هم مانند بالا پس از یافتن  $Z_A$  و  $Z_B$  ،  $Z_m$  محاسبه می شود .

تمرین - ترکیب نسبی یک مخلوط گازی به صورت زیر است :

$$C_2H_4 : 30\%$$

$$CH_4 : 50\%$$

$$N_2 : 20\%$$

مخلوط در دمای 200 درجه سانتیگراد و فشار 60 atm است . حجم مولی مخلوط را با استفاده از روشهای زیر محاسبه و مقایسه کنید :

الف ( قانون گازهای کامل

ب ( معادله ی وان در والس و قانون دالتون

ج ( معادله وان در والس با استفاده از متوسط ثوابت معادله

د ( ضریب متوسط تراکم پذیری و قانون دالتون

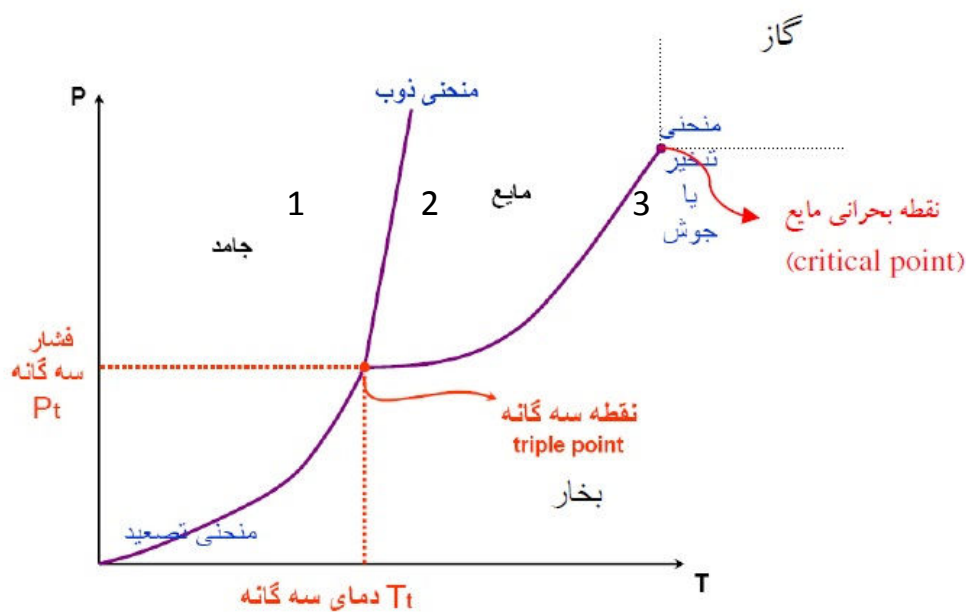
ه ( ضریب متوسط تراکم پذیری و قانون آماگات

ماده	$a[atm(\frac{cm^3}{gmole})^2]$	$b(\frac{cm^3}{gmole})$	$T_c(K)$	$P_c(atm)$
$CH_4$	$2.25 \times 10^6$	42.8	191	45.8
$C_2H_6$	$4.48 \times 10^6$	57.2	283	50.9
$N_2$	$1.35 \times 10^6$	38.6	126	33.5

و ( مقادیر شبه بحرانی

غالباً در فرآیندهای جداسازی مطالعه بر روی دو فاز متمرکز می شود. این دو فاز ممکن است به یکی از حالات: گاز - مایع، جامد - مایع، گاز - جامد و دو مایع غیر قابل امتزاج باشند. برای طراحی واحد جداسازی اطلاع از خواص فیزیکی جریان های مورد استفاده در آن ضروری است. خواص فیزیکی و قوانین مربوط به رفتار سیستم های دو فازی نظیر فشار بخار، تبخیر، میعان، بخار اشباع و مایع اشباع بیان می شود.

### نمودار دما - فشار برای مواد خالص:



نقطه بحرانی: حداکثر دما و فشاری که در آن حالت تعادل بین فازهای مایع و بخار وجود دارد.

#### نکات:

- از نقطه 1 تا نقطه 2 دما را افزایش می دهیم، گرما موجب بالا رفتن دمای جسم می شود، که چون آن را با افزایش دمای دماسنج حس می کنیم، گرمای محسوس نامیده می شود.
- از نقطه 2 (روی منحنی) اولین قطره ی مایع به وجود می آید و از آن پس گرمایی که داده می شود صرف ذوب شدن می گردد نه افزایش دما، تا جایی که همه ماده ذوب می شود. چون اثر این گرما را با دماسنج مشاهده نمی کنیم، آن را گرمای نهان می نامیم (گرمای نهان ذوب).

- در طول عملیات ذوب دما ثابت است و همچنین دمای فاز مایع و جامد با هم برابر است (شرط تعادل) لذا نوعی تعادل ترمودینامیکی بین این دو فاز است .
- دمای ذوب هر جسم مانند دمای جوش آن به فشار بستگی دارد . با تغییر فشار دمای ذوب هم تغییر می کند .
- هرگاه در نمودار روی منحنی ها قرار بگیریم سیستم دو فازی است (به جز در لحظات آغاز و پایان تغییرات) و هر دو فاز نیز در حال تعادل اند . (دما و فشار یکسان دارند) .
- اگر در نواحی بین منحنی ها قرار بگیریم ، فقط با یک فاز مواجه ایم .
- در نقطه ی سه گانه هر سه فاز جامد ، مایع و بخار با هم در تعادل اند .
- وقتی آخرین ذره ی جامد به مایع تبدیل می شود وارد ناحیه مایع می شویم و از آن پس گرما باعث افزایش دما می شود . (گرمای محسوس)
- هنگامی که به منحنی تبخیر برخورد می کنیم اولین حباب بخار به وجود می آید که دمای آن را دمای جوش می نامیم .
- از نقطه ی 3 افزایش حرارت موجب افزایش دما نمی شود گرمای داده شده صرف عمل تبخیر می شود . (گرمای نهان)
- در نقطه ی 3 (روی منحنی) فاز مایع و بخار وجود دارد که باز با هم در حال تعادل اند ، یعنی دما و فشار یکسانی دارند .
- وقتی آخرین قطره ی مایع تبخیر شد وارد ناحیه ی بخار می شویم ، از آن پس افزایش گرما منجر به افزایش دما خواهد شد .

## فشار بخار :

**تعریف بخار :** به گازی که دمای آن پایین تر از دمای بحرانی است ، بخار می گوئیم زیرا قابلیت میعان دارد، یعنی اگر گاز خالصی را در یک دمای ثابت پایین تر از دمای بحرانی آن به طور مداوم متراکم کنیم (افزایش فشار) در نهایت به فشاری خواهد رسید که گاز شروع به میعان خواهد کرد و تراکم بیشتر فشار گاز را افزایش نخواهد داد و تنها سبب میعان بیشتر خواهد شد .

**گاز :** در مواردی که کلمه گاز اطلاق می شود که در بالای دمای بحرانی باشد .

**فشار بخار ( $P^*$ ):** فشاری که در اثر تبخیر مولکولهای یک ماده ی خالص ایجاد می شود فشار بخار آن ماده نامیده می شود. فشار بخار تابع دما و جنس ماده است.

**تخمین فشار بخار:** برای تعیین فشار بخار به دو روش زیر عمل می کنیم:

1 – روش استفاده از معادلات تجربی

2 – استفاده از نمودارهای کاکس

### **معادلات تجربی جهت تخمین فشار بخار:**

#### **1 – معادله ی کلازیروس – کلاپیرون:**

$$\frac{dP^*}{dT} = \Delta H_V / T(V_g - V_L)$$

بر اساس این معادله برای یک جسم خالص رابطه ی بین فشار بخار و فشار مطلق به صورت بالا تعریف می شود که در این رابطه  $P^*$  فشار بخار،  $T$  دمای مطلق،  $\Delta H_V$  گرمای نهان تبخیر (به ازای یک مول مایع)،  $V_g$  حجم مولی بخار و  $V_L$  حجم مولی مایع می باشد.

**تذکر 1:** اگر حجم ویژه مایع نسبت به حجم ویژه بخار ناچیز و قابل صرف نظر کردن باشد و  $\Delta H_V$  ثابت باشد و به جای  $V_g$  از قانون گاز ایده آل استفاده شود می توان نشان داد معادله ی کلازیروس – کلاپیرون به صورت زیر تبدیل می شود:

$$\ln p^* = - \Delta H_V / RT + B$$

$B$ : عددی ثابت که به نوع جسم بستگی دارد.

**تذکر 2:** در صورتی که در یک فاصله ی دمایی بتوان  $\Delta H_V$  را ثابت فرض کرد می توان نشان داد رابطه ی اخیر به صورت زیر قابل ارائه است:

$$\ln (p_1^* / p_2^*) = - \Delta H_V / R (1/T_2 - 1/T_1)$$

**تمرین :** فشار بخار یک ماده ی هیدروکربنی در دو دما داده شده است : دمای اول در 87 درجه سانتیگراد در فشار 45 mmHg و دمای دوم در 165 درجه سانتی گراد در فشار 65 mmHg .

با استفاده از داده های فوق مقدار  $P^*$  را در دمای 50 درجه سانتیگراد به دست آورید .

(جواب آخر = 263mmHg)

## 2- معادله ی آنتوان :

$$\text{Log}_{10} P^* = A - \frac{B}{T+C}$$

معادله ی آنتوان معادله ی بسیار ساده به صورت بالا است . A و B و C ثابت های معادله ی آنتوان اند و مقادیر آنها بستگی به نوع جسم دارد . ( T بر حسب کلوین است . )

**تمرین :** فشار بخار آب در دمای 300 درجه سانتیگراد با استفاده از معادله آنتوان چقدر است ؟

(جواب آخر = 63703)

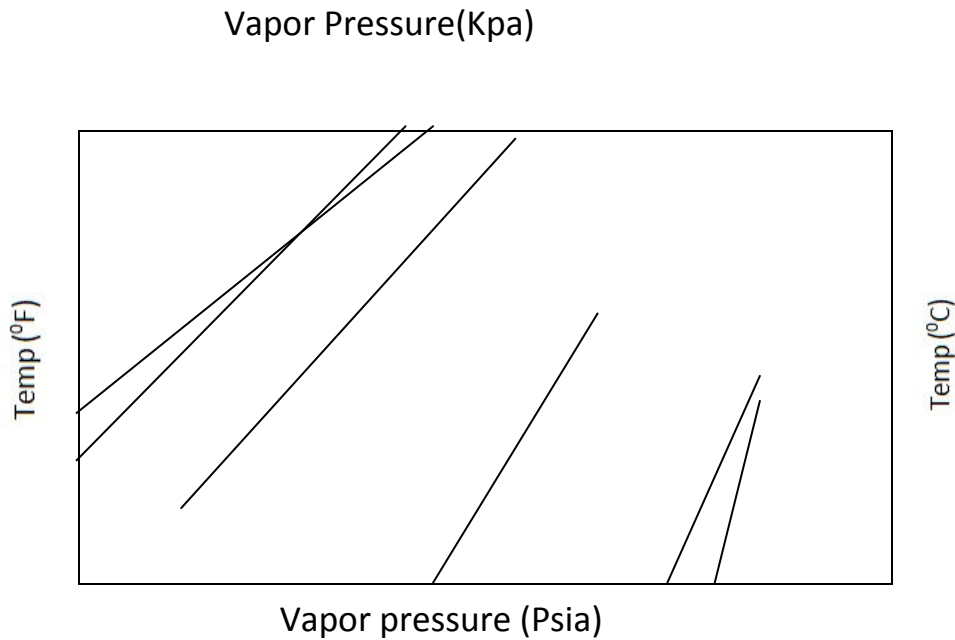
	محدوده دمایی k	A	B	C
water	248-441	18.3036	3816.44	46.13-

**تذکر :** تعریفی دیگر از فشار بخار : چنانچه یک ماده در سیستم بسته قرار گیرد و در اثر تبخیر ذرات آن

ماده فشار سیستم افزایش می یابد تا در یک نقطه به حالت تعادل برسد این فشار را فشار بخار گویند .

## استفاده از نمودار کاکس جهت تخمین فشار بخار :

در شکل زیر نمودار لگاریتمی فشار بخار بر حسب دما برای تعدادی از مواد رسم شده است . مقیاس ها طوری انتخاب شده است که منحنی های فشار بخار نسبت به دما خطی راست است .



تمرین : با استفاده از نمودار کاکس فشار بخار آب در دمای  $50^{\circ}\text{F}$  و  $100^{\circ}\text{F}$  و  $200^{\circ}\text{F}$  را بدست آورید .

## کیفیت (X) :

در حالت اشباع از آنجایی که در سیستم هم فاز مایع و هم فاز بخار وجود دارد . مقدار X بیانگر درصدی از سیستم هست که تبخیر شده است .

$$x = \frac{m_g}{m_g + m_f}$$

$m_g$  = جرم

$m_f$  = جرم مایع

## حالت اشباع :

فرض کنید گازی مانند هوا ، با مایعی مانند آب در تماس باشد ، تا زمانی که بین بخار آب موجود در هوا با آب تعادل وجود نداشته باشد ، تبخیر از سطح آب ادامه دارد و اگر زمان تماس طولانی باشد به تعادل می رسد . در حالت تعادل ، سرعت ورود مولکولهای آب به فاز گاز از طریق تبخیر ، با سرعت خروج آب از فاز گاز از طریق مایع شدن برابر است . در نتیجه در ترکیب نسبی هریک از گازها تغییری صورت نمی گیرد ، بنابراین گفته می شود که فاز گاز از مایع مرطه اشباع شده است و آب موجود در فاز گاز ، بخار اشباع شده نامیده می شود .

## اشباع جزئی :

هرگاه گازی در مجاورت مایعی به تعادل نرسیده باشد و فشار جزئی بخار کمتر از فشار بخار مایع در همان دما باشد ، این شرایط را اشباع جزئی گویند . معمولاً اشباع جزئی به طرق مختلف بیان می شود .

## اشباع نسبی :

نسبت فشار جزئی بخار به فشار اشباع بخار در دمای سیستم را فشار جزئی گویند .

$$R_S = P_V/P_V^*$$

البته نسبت فوق را برحسب حجم یا تعداد مول و یا جرم نیز می توان بیان کرد :

$$R_S = P_V/P_V^* = V_V/V_V^* = n_V/n_V^* = \text{mass}_V/\text{mass}_V^*$$

اگر مقدار فوق را در 100 ضرب کنیم به صورت درصد بیان خواهد شد .

**نکته 1 :** در صورتی که بخار مربوطه ، بخار آب و گاز مورد نظر ، هوا باشد به جای اشباع نسبی از کلمه رطوبت نسبی استفاده می شود .

**نکته 2 :** حالت اشباع نقاط موجود روی هریک از سه منحنی دو فاز را نقاط حالت اشباع می نامند .

نقاطی که زیر منحنی اشباع قرار دارند به مایع متراکم یا مایع مادون سرد (اشباع) (subcold) معروفند .

نقاطی که بالای منحنی اشباع قرار می گیرند به بخار مافوق گرم (super heat) معروفند .

## اشباع مطلق :

$$\text{اشباع مطلق} = \frac{\frac{\text{مول های بخار واقعی}}{\text{مول های گاز خشک واقعی}}}{\frac{\text{مول های بخار در حالت اشباع}}{\text{مول های گاز خشک اشباع}}}$$

تذکر : معمولاً درصد اشباع مطلق کمتر از اشباع نسبی است ، مگر در شرایط اشباع که درصد اشباع نسبی برابر با اشباع مطلق است .

## ارتباط X با حجم مخصوص مایع و بخار اشباع :

$$\left. \begin{array}{l} V_g = m_g \cdot v_g \\ V_f = m_f \cdot v_f \end{array} \right\} \Rightarrow V_t = V_f + V_g = m_f \cdot v_f + m_g \cdot v_g$$

$$V_t = \frac{V_t}{m_t} = \frac{m_g v_g}{m_g + m_f} + \frac{m_f v_f}{m_g + m_f}$$
$$\Rightarrow V_t = x \cdot v_g + (1 - x) \cdot v_f$$

همچنین برای آنتالپی می توان نوشت :

$$h = x h_g + (1 - x) h_f$$

مثال : چنانچه در یک سیستم دو فاز از آب که در آن مایع و بخار به تعادل رسیده اند و دماسنج دمای

78 درجه ی فارنهایت را نشان می دهد مقدار 100 پوند آب از قبل در آن ریخته باشیم و حجم ظرف نیز

10000 فوت مکعب باشد آنتالپی کل ظرف را به دست آورید .

$$T = 78^\circ F$$

$$h_f = 46.03 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}$$

$$h_g = 1094.9 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}}$$

$$v_f = 0.0160 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}}$$

$$v_g = 674.4 \frac{\text{ft}^3}{\text{lb}}$$

$$m_t = 100 \text{ lb}$$

$$V_t = 10000 \text{ ft}^3$$



حل :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{10000}{100} = 100 \frac{ft^3}{lb}$$

$$v = (1-x).v_f + x.v_g \Rightarrow 100 \frac{ft^3}{lb} = (1-x)0.01607 + x.676.6 \frac{ft^3}{lb}$$

$$\Rightarrow x = 2.2 \times 10^{-4}$$

$$h = xh_g + (1-x)h_g$$

$$h = 2.2 \times 10^{-4} (1094.9 \frac{Btu}{lb}) + (1 - 2.2 \times 10^{-4}) (46.09 \frac{Btu}{lb}) = 46.26 \frac{Btu}{lb}$$

عدد به دست آمده آنتالپی به ازای یک پوند را نشان می دهد . برای محاسبه ی آنتالپی کل داریم :

$$H_{total} = 100 \times 46.26 = 4626 \text{ Btu}$$

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

### جداول بخار اشباع :

جداول ترمودینامیکی به سه دسته تقسیم می شوند :

1 - جدول مایع اشباع

2 - جدول مایع مادون اشباع

3 - جدول بخار مافوق اشباع

دو جدول آخر یعنی جدول بخار مافوق اشباع و مایع مادون سرد در درس ترمودینامیک بررسی خواهند شد. در این مبحث فقط جدول اشباع آب را بررسی می کنیم .

### شماتیکی از جدول بخار اشباع (ضمیمه C کتاب)

T	P	V <sub>f</sub>	V <sub>fg</sub>	V <sub>g</sub>	h <sub>f</sub>	h <sub>fg</sub>	h <sub>g</sub>
دما	فشار	حجم مخصوص مایع اشباع	مقدار انبساط در اثر تبخیر	حجم مخصوص بخار اشباع	آنتالپی مایع اشباع	گرمای نهان تبخیر	آنتالپی بخار اشباع

**نکته 1:** چون دما و فشار جزء خواص شدتی هستند و طبق قوانین ترمودینامیک چنانچه دو خاصیت شدتی جسم ثابت باشد سایر خواص نیز ثابت می شوند می توان در جدول بخار روبروی هر دما و فشار معین سایر خواص شدتی را نیز لیست کرد.

**نکته 2:** اگر دما و فشاری که از جدول اشباع می خواهیم بخوانیم در آن وجود نداشته باشد می بایست درونیابی کنیم.

**مثال:** چنانچه 5 پوند آب در یک ظرف سر بسته قرار دهیم و آنقدر حرارت دهیم که فقط 10% آن به صورت مایع باقی بماند و ضمناً حالت تعادل بین مایع و بخار در دمای 60 درجه ی فارنهایت حاصل شده باشد، آنتالپی کل ظرف را بدست آورید.

$$H_{\text{total}} = H_{\text{liquid}} + H_{\text{vapor}} = m_f h_f + m_g h_g = 0.5 \times 27.07 + 4.5 \times 1087.2 = 4906.41 \text{ Btu}$$

### تعادل گاز – مایع در سیستم های چندتایی (V.L.E):

#### قانون راولت:

$$P_i = P_i^* \cdot X_i$$

$$P_i = P_t \cdot y_i \quad \text{از قانون دالتون داشتیم:}$$

$$P_i = X_i \cdot P_i^{\text{sat}} = P_t \cdot y_i$$

از قانون دالتون و راولت می توان نتیجه گرفت:

تذکر : چنانچه غلظت ماده ی  $i$  کم باشد خطای قانون رائولت بالا می رود و در این صورت می توان از قانون هنری استفاده کرد .

### **قانون هنری :**

$$P_i = X_i \cdot H_i$$

$H_i$  ثابت هنری است که در صورت مسأله داده می شود .

تذکر : محلول های رقیق ایده آل محلول هایی هستند که حلال از رابطه ی رائولت و حل شونده از رابطه ی هنری تبعیت می کند .

## فصل 4

# موازنه انرژی

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

اساس موازنه انرژی در جایی که فرآیند هسته ای نباشد بر قانون بقای انرژی استوار است که قانون اول ترمودینامیک نامیده می شود .

انرژی نه تولید می شود و نه از بین می رود لذا بر طبق قانون بقای انرژی برای یک سیستم در حال پایا می توان نوشت :

**کل انرژی ورودی = کل انرژی خروجی**

## **تعاریف و مفاهیم مرتبط با انرژی :**

### **خاصیت (Property) :**

هریک از مشخصات قابل اندازه گیری یا قابل محاسبه ی یک سیستم مانن : فشار ، حجم ، دما ، انرژی و . . . خاصیت نام دارد . در ضمن خواص یک سیستم به وضعیت آن سیستم در هنگام برری و مطالعه بستگی دارد و به آنچه قبلاً در سیستم رخ داده است ارتباط ندارد .

**خواص به دو دسته تقسیم می شوند :**

1- خواص کمی (غیر متمرکز)

2 - خواص کیفی (متمرکز)

**خاصیت کمی :** هر خاصیتی که به مقدار جرم بستگی داشته باشد ، مانند جرم ، حجم و . . . را خاصیت کمی (گسترده) گویند ، در واقع خاصیت کمی در یک سیستم برابر با مجموع مقادیر همان خاصیت در زیر سیستم های تشکیل دهنده ی سیستم اصلی است .

**خاصیت کیفی :** هر خاصیتی که به مقدار جرم بستگی نداشته باشد مانند : دما ، فشار ، جرم ویژه ، حجم ویژه و . . . را خاصیت کیفی (شدتی) گویند .

**تذکر :** از تقسیم هر خاصیت کمی بر جرم ، خاصیت کیفی به دست می آید :

$$\text{خاصیت کیفی} = \frac{\text{خاصیت کمی}}{\text{جرم}}$$

## حالت (State) :

وضعیت و شرایط یک ماده در زمان مشخص و با خواص معین حالت نام دارد . حالت یک ماده فقط به خواص متمرکز سیستم وابسته است .

## گرما (حرارت) (Heat) :

قسمتی از انرژی که بر اثر اختلاف دما بین سیستم و محیط از مرز سیستم عبور می کند حرارت نامیده و با Q نشان داده می شود . جهت جریان همیشه از دمای بیشتر به سمت دمای کمتر است . انتقال گرما ممکن است به یکی از صورت های هدایت ، جا به جایی و تشعشع انجام شود .

## کار (Work) :

در اثر عملکرد بردار نیرو در بردار تغییر مکان در مرز سیستم انجام می شود .  $W = \int F \, dl$

مثلاً اگر گازی در یک سیلندر منبسط شود و پیستونی را در جهت خلاف نیروی بازدارنده به حرکت در آورد این گاز روی پیستون کار انجام داده است . بدین ترتیب انرژی به صورت کار از گاز به محیط آن که شامل پیستون است انتقال یافته است . اگر توسط پیستون گاز فشرده شود ، کار بر روی سیستم (گاز) انجام می شود . هرگاه کار توسط سیستم انجام شود ، مثبت و هرگاه محیط بر روی سیستم کار انجام دهد منفی است . در واقع با انجام کار نوعی از تبادل انرژی بین محیط و سیستم انجام می شود .

## انرژی جنبشی (K) :

انرژی جنبشی نوعی انرژی است که یک سیستم به علت سرعت آن نسبت به محیط داراست . برای سیستمی با جرم m و با سرعت v انرژی جنبشی از رابطه ی زیر به دست می آید :

$$K = \frac{1}{2} mv^2$$

## انرژی پتانسیل (P) :

نوعی انرژی است که یک سیستم به علت موقعیت مکانی اش در یک میدان پتانسیل نظیر میدان گرانشی یا الکترومغناطیسی یا بر اثر وضعیت سیستم نسبت به حالت تعادلی مانند انرژی ناشی از کشیدگی یا فشردگی یک فنر داراست . انرژی پتانسیل ناشی از نیروی وارد بر جرم سیستم از طرف میدان جاذبه نسبت به سطح

$$P = mgh$$

مرجع طبق رابطه ی مقابل به دست می آید :

## انرژی درونی (داخلی):

انرژی یک ماده به علت حرکت مولکولها و یا اتمها نسبت به مرکز جرم جسم ، حرکت دورانی ، ارتعاشی و تأثیر متقابل الکترومغناطیسی مولکولها و نیز حرکت و تأثیر متقابل اتمها داراست انرژی درونی نامیده می شود و با  $u$  نشان داده می شود .

$$\hat{u} = \frac{u}{m} \quad \hat{u} = \hat{u}(T, \hat{V}) \quad \hat{V} = \text{حجم مخصوص}$$

به عبارت دیگر مجموع انرژی های پتانسیل و جنبشی ذرات میکروسکوپی هر جسم را انرژی داخلی آن جسم می گویند .

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_V . dT$$

**تذکر:** از آنجایی که انرژی درونی هیچ گاه صفر نمی شود بنابراین مبنای صفر آن هیچ گاه مشخص نیست و برای حل این مشکل از یک دمای مبنی فرضی استفاده می شود .

## آنتالپی (h):

همان انرژی داخلی با احتساب کار میکروسکوپی گرفته شده یا داده شده است .

$$h = u + PV$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

## گرما (Q):

گرما به دو دسته تقسیم می شود :

$$Q = mL_v \quad \text{1- گرمای نهان}$$

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C . dT \quad \text{2- گرمای محسوس}$$

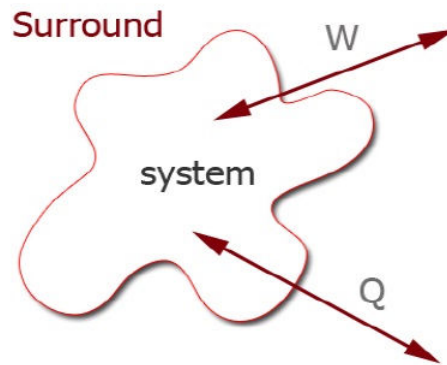
**تذکر:** گرمای نهان در هنگام تغییر فاز (تبخیر یا ذوب) مطرح می باشد .

**تذکر:**  $Q$  و  $W$  انرژی های در حال حرکت اند . به عبارتی دیگر چنانچه انرژی بخواهد از یک نقطه به نقطه دیگر منتقل شود به وسیله ی این دو خواهد بود ، در حالی که انرژی داخلی و آنتالپی و انرژی های جنبشی

و پتانسیل قابل ذخیره سازی هستند و چنانچه انرژی بخواند در سیستمی ذخیره شود باید حتماً به یکی از این سه طریق صورت گیرد .

### قانون اول ترمودینامیک :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E_{\text{sys}} = - \Delta E_{\text{surr}} \\ \Delta E_{\text{sys}} = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k \\ \Delta E_{\text{surr}} = \pm Q \pm W \end{array} \right.$$



$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = \pm Q \pm W$$

بیان ریاضی قانون اول ترمودینامیک :

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W \quad 1^*$$

قرارداد (برای رابطه ی 1\*) : گرمای داده شده به سیستم (+) ، گرمای گرفته شده از سیستم (-) ،

کار انجام شده روی سیستم (-) ، کار انجام شده توسط سیستم (+)

$$Q - W_s = \Delta H + \Delta E_p + \Delta E_k \quad 2^*$$

تذکر : رابطه ی 1\* برای سیستم بسته به کار می رود . رابطه ی 2\* برای سیستم باز مناسب است .

تذکر : سیستم باز سیستمی است که ورود و خروج جرم داریم . (سیستمی که داخلش حرکت داریم .)

اثبات رابطه ی 2\* :

$$W = \int P dv + W_s = P\Delta V + W_s$$

$\swarrow$  کار شفت (مکانیکی)       $\searrow$  جایگذاری در رابطه ی 1\*

$$\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - P\Delta V - W_s$$

$$P\Delta V + \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W_s$$



$$U_2 - U_1 + PV_2 - PV_1 + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W_s$$

$$U + \Delta P = H \text{ (آنتالپی)}$$

$$\left( \underbrace{U_2 + PV_2}_{H_2} \right) - \left( \underbrace{U_1 + PV_1}_{H_1} \right) + \dots = \dots$$

$$\Delta H + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W_s \quad \text{اثبات می شود:}$$

**تذکر:** نشان دادن متغیرهای ترمودینامیکی با حروف بزرگ به منزله بیان برای واحد مول و با حروف کوچک به منزله بیان برای واحد جرم است.

### توابع حالت (نقطه ای):

متغیرهای آنتالپی و انرژی داخلی را تابع نقطه ای یا توابع حالت گویند. بدین معنی که مقادیر آنها فقط تابع حالت سیستم یعنی: دما، فشار، فاز و ترکیب نسبی مواد بوده و ارتباطی به نحوه ی رسیدن ماده به این حالت ندارد. به عبارت دیگر به مسیر بستگی ندارد. اینگونه توابع را کامل گویند و با استفاده از دیفرانسیل کامل قابل محاسبه اند.

### محاسبه ی تغییرات آنتالپی بدون تغییر فاز و بدون واکنش شیمیایی

در حالتی که تغییر فاز وجود ندارد آنتالپی به چند روش زیر محاسبه می گردد:

1- با استفاده از معادلات ظرفیت حرارتی

2- استخراج مقادیر آنتالپی از جداول

3- استفاده از نمودار آنتالپی

4- بانک های اطلاعاتی موجود بر روی کامپیوتر

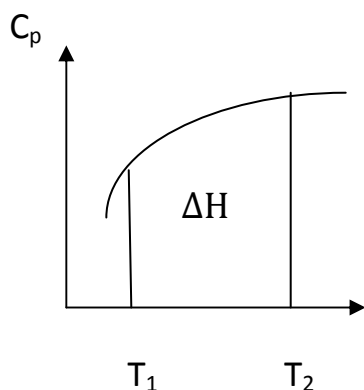
1- از معادله ی زیر می توان در سیستم های بدون تغییر فاز و بدون تغییرات شیمیایی برای محاسبه ی آنتالپی استفاده کرد :

$$\int_{H_1}^{H_2} dH^{\wedge} = \Delta H^{\wedge} = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

اگر معادله ی ظرفیت حرارتی به صورت  $C_p = cT^2 + bT + a$  باشد ، آنگاه :

$$\Delta H^{\wedge} = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$$

با در دست داشتن مقادیر  $a$  و  $b$  و  $c$  مقدار  $\Delta H$  محاسبه می شود .



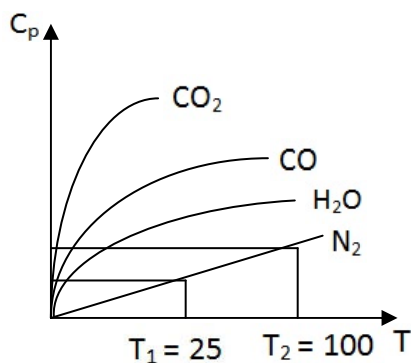
$$\Delta H^{\wedge} = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

نکته : برای محاسبه ی ظرفیت حرارتی میانگین گازی یک مخلوط کامل می توان از رابطه ی زیر استفاده کرد :

$$C_{p \text{ mix}} = \sum_{i=1}^n y_i C_{pi}$$

ترکیب درصد

تذکر : در بعضی مواد ، ظرفیت حرارتی گازهای حقیقی خالص در نمودارهایی ارائه می شود .



$$H_2 - H_1 \Rightarrow T_2 - T_1$$

## 2 - محاسبه ی تغییرات آنتالپی با استفاده از جداول :

متداول ترین جداول برای استفاده برای محاسبه ی تغییرات آنتالپی مربوط به آنتالپی آب می شود . متداول ترین جدول هم جدول بخار آب است .

**مثال :** آنتالپی آب را در شرایط زیر با استفاده از جداول بخار اشباع به دست آورید :

الف - بخار اشباع در 80 درجه فارنهایت

ب - مایع اشباع در 120 درجه فارنهایت

ج - مخلوط مایع و بخار اشباع در 80 درجه فارنهایت

حل :

الف ( با استفاده از جدول 718 ضمیمه C

1095.8 → بخار اشباع در 80 درجه فارنهایت

( ب

87.91 → مایع اشباع در 120 درجه فارنهایت

( ج

$$h = x h_g + (1 - x)h_{fg}$$

**مثال :** مخلوطی از مایع و بخار آب در 200 درجه فارنهایت وجود دارد . جرم مجموع سیستم 10 پوند و حجم ظرف 200 فوت مکعب است . آنتالپی مخلوط چقدر است ؟

$$h = xh_g + (1-x) h_g$$

at 200 °F →

از جدول بخار

$$\left\{ \begin{array}{l} h_g = 1145.8 \frac{Btu}{lbm} \\ h_f = 167.99 \frac{Btu}{lbm} \end{array} \right.$$

اما  $x = ?$

از سایر داده های مسأله برای پیدا کردن  $x$  استفاده می کنیم .

$$V = \frac{v}{m} = \frac{200 \text{ ft}^3}{10 \text{ lbm}} = 20 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm}}$$

$$\text{at } 200^\circ \text{F} \xrightarrow{\text{از جدول بخار}} \begin{cases} V_g = 33.67 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm}} \\ V_f = 0.01663 \frac{\text{ft}^3}{\text{lbm}} \end{cases}$$

با توجه به اینکه  $0.01663 < 20 < 33.67$  است پس حالت اشباع داریم :

$$V = xV_g + (1 - x)V_f$$

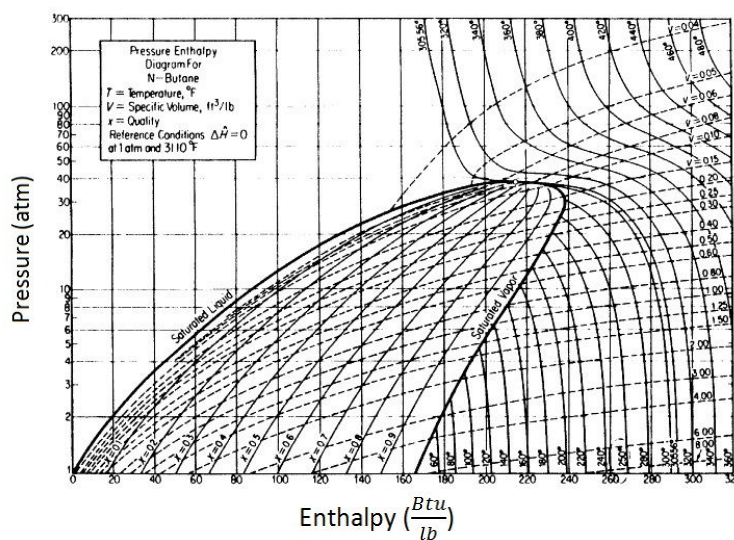
$$20 = x(33.67) + (1 - x)(0.01663) \Rightarrow x = 0.59$$

$$h = 0.59 \times 1145.8 + (1 - 0.59)(167.99) = 744.9 \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}}$$

$$H_{\text{total}} = mh = 10 \times 744.9 = 7449 \text{ Btu}$$

3 - محاسبه ی تغییرات آنتالپی با استفاده از نمودار :

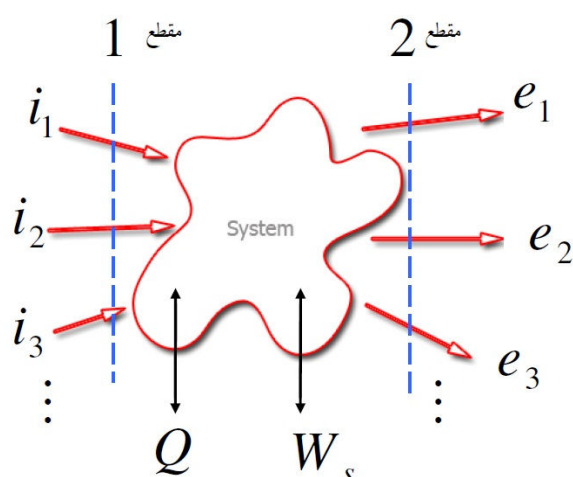
برای مواد مختلف آنتالپی بر حسب متغیرهایی مثل فشار در قالب نمودارهایی داده می شود . این نمودارها نمودارهای تجربی هستند .



Pressure enthalpy diagram for n-butane

## موازنه ی عمومی انرژی در کلی ترین حالت در یک سیستم باز :

قانون اول ترمودینامیک در حقیقت برقراری موازنه ی انرژی حول سیستم است و می توان حول هر زیر سیستم یا زیر سیستم آن را برقرار کرد . برای عمومیت دادن به قانون و با توجه به شکل زیر و با فرض سیستم بدون واکنش شیمیایی می توان نوشت :



$$Q - W_s = \underbrace{(H_2 - H_1)}_{\Delta H} + \underbrace{(E_{K2} - E_{K1})}_{\Delta E_K} + \underbrace{(E_{P2} - E_{P1})}_{\Delta E_P} \quad \text{سیستم st.st است}$$

$$H_2 = H_{e1} + H_{e2} + H_{e3} + \dots = m_{e1}.h_{e1} + m_{e2}.h_{e2} + \dots \quad \text{چون ترم تجمع}$$

$$H_1 = H_{i1} + H_{i2} + H_{i3} + \dots = m_{i1}.h_{i1} + m_{i2}.h_{i2} + \dots \quad \left(\frac{dE}{dt}\right) \text{ دیده نمی شود.}$$

$$E_{K2} = E_{Ke1} + E_{Ke2} + E_{Ke3} + \dots = \frac{1}{2} m_{e1}.u_{e1}^2 + \frac{1}{2} m_{e2}.u_{e2}^2 + \dots$$

$$E_{K1} = E_{Ki1} + E_{Ki2} + E_{Ki3} + \dots = \frac{1}{2} m_{i1}.u_{i1}^2 + \frac{1}{2} m_{i2}.u_{i2}^2 + \dots$$

$$E_{P2} = E_{Pe1} + E_{Pe2} + E_{Pe3} + \dots = m_{e1}.g.z_{e1} + m_{e2}.g.z_{e2} + \dots$$

$$E_{P1} = E_{Pi1} + E_{Pi2} + E_{Pi3} + \dots = m_{i1}.g.z_{i1} + m_{i2}.g.z_{i2} + \dots$$

شش رابطه ی اخیر را در قانون اول جاگذاری می کنیم :

$$Q - W_s = \left( \sum_{j=1}^n m_{ej}.h_{ej} - \sum_{j=1}^m m_{ij}.h_{ij} \right) + \left( \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n m_{ej}.u_{ej}^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m m_{ij}.u_{ij}^2 \right)$$

$$+ \left( g \sum_{j=1}^n m_{ej}.z_{ej} - g \sum_{j=1}^m m_{ij}.z_{ij} \right)$$

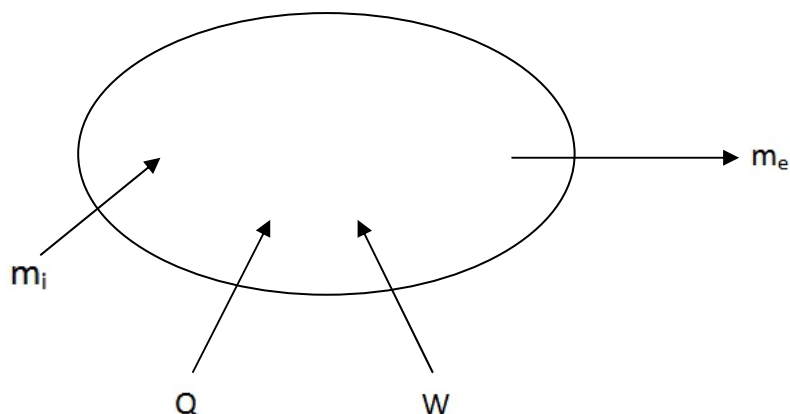
**تذکر 1** : رابطه ی فوق یک رابطه ی کلی است و در موارد خاص می توان آن را ساده کرد .

**تذکر 2** : در مواردی که واکنش اتفاق نیفتد معمولاً  $m_{ej} = m_{ij}$  است . یعنی هر چقدر از هر ماده وارد سیستم شده می بایست خارج هم بشود .

### موازنه انرژی همراه با واکنش های شیمیایی :

تجمع انرژی = انرژی مصرف شده - انرژی تولید شده + خروجی انرژی - ورودی انرژی

**تذکر** : انرژی هایی که جرم ورودی به سیستم می تواند آورد ، جنبشی ، پتانسیل و انرژی ناشی از مواد ورودی (آنتالپی) می باشد .



$$Q + \sum m_i (h_i + u_i^2/2 + gz_i) - |w| - \sum m_e (h_e + u_e^2/2 + gz_e) + \Delta H_r = 0$$

$$Q - W = \sum m_e (h_e + u_e^2/2 + gz_e) - \sum m_i (h_i + u_i^2/2 + gz_i) - \Delta H_r = 0$$

**نکته 1** : وقتی که واکنش در سیستم انجام شود بسته به گرمازا یا گرماگیر بودن واکنش مقداری انرژی از سیستم جذب یا دفع می گردد که باید آن را در محاسبات لحاظ کنیم .

**نکته 2** : گرمای واکنش در حقیقت یک تغییر آنتالپی است ( بین مواد اولیه و محصولات) نه انتقال حرارت .

نحوه ی لحاظ کردن تغییرات انرژی حاصل از واکنش در موازنه ی انرژی :

برای این منظور به آنتالپی هر سازنده یک کمیت مشخص که گرمای استاندارد تشکیل است (آنتالپی مولی استاندارد تشکیل) ( $\Delta \hat{H}_f^o$ ) می افزاییم ، یعنی :



$$\Delta \hat{H}_A = \Delta \hat{H}_{fA}^o + \int_{T_0}^T C_{PA} dT$$

و برای مخلوط چند ماده :

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^n n_i \cdot \Delta \hat{H}_{fi}^o + \sum_{i=1}^n \int_{T_{ref}}^T n_i C_{Pi} dT$$

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

دو فرآیند که یکی با واکنش و دیگری بدون واکنش است را در نظر بگیرید :

بدون واکنش شیمیایی	همراه با واکنش شیمیایی
	
$\Delta H = \Delta H_{out} - \Delta H_{in}$ $\Delta H_{in} = (\Delta H_A + \Delta H_B)_{in} =$ $(n_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o + \int_{T_0}^{T_{in}} n_A C_{PA} dT) +$ $(n_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o + \int_{T_0}^{T_{in}} n_B C_{PB} dT) =$ $(\Delta H_{fA}^o + \Delta H_{fB}^o) + \int_{T_0}^{T_{in}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ $\Delta H_{out} = (\Delta H_A + \Delta H_B)_{out} =$ $(\Delta H_{fA}^o + \Delta H_{fB}^o) + \int_{T_0}^{T_{out}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ $\Delta H = \int_{T_0}^{T_{out}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT +$ $\int_{T_{in}}^{T_0} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ $\Rightarrow \Delta H = \int_{T_{in}}^{T_{out}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ <p>پس جملات مربوط به <math>\Delta \hat{H}_f^o</math> خودبه خود حذف می شود.</p>	$\Delta H = \Delta H_{out} - \Delta H_{in}$ $\Delta H_{in} = (\Delta H_A + \Delta H_B)_{in} =$ $(n_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o + \int_{T_0}^{T_{in}} n_A C_{PA} dT) +$ $(n_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o + \int_{T_0}^{T_{in}} n_B C_{PB} dT) =$ $(\Delta H_{fA}^o + \Delta H_{fB}^o) + \int_{T_0}^{T_{in}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ $\Delta H_{out} = (n_D \cdot \Delta \hat{H}_{fD}^o) + \int_{T_0}^{T_{out}} n_D C_{PD} dT$ $\Rightarrow \Delta H = \overbrace{(n_D \cdot \Delta \hat{H}_{fD}^o - n_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o - n_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o)}^{\Delta H_r^o}$ $+ \int_{T_0}^{T_{out}} n_D C_{PD} dT - \int_{T_0}^{T_{out}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$ <p>مشاهده می شود که در اینجا آنتالپی های تشکیل حذف نمی شوند و <math>\Delta H_r^o</math> آنتالپی واکنش نامیده می شود. اگر دمای ورودی و خروجی یکی باشند داریم :</p>
	$\Delta H = (n_D \cdot \Delta \hat{H}_{fD}^o - n_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o - n_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o) +$ $\int_{T_0}^T (n_D C_{PD} - n_A C_{PA} - n_B C_{PB}) dT$



**تذکر:** همانگونه که دیده می شود اگر واکنش شیمیایی اتفاق نیفتد آنتالپی های استاندارد تشکیل از طرفین ساده می شوند و لذا نیازی به استفاده از آنها نبوده ولی در صورتیکه واکنش اتفاق بیفتد باید آنها را در نظر بگیریم .

**تذکر:** به واحد های زیر توجه کنید :

$$\Delta H \left\{ \begin{array}{l} \text{kJ} \\ \text{Btu} \end{array} \right. \quad \Delta \hat{H} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{kJ}}{\text{gmole}} \\ \frac{\text{Btu}}{\text{lbmole}} \end{array} \right. \quad \Delta h \left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \\ \frac{\text{Btu}}{\text{lbm}} \end{array} \right.$$

**نکته:** روشها ، نکات و استانداردهای مربوط به آنتالپی استاندارد تشکیل از صفحه ی 487 کتاب مطالعه شود .

**نکته:** از آنجایی که محاسبه ی گرمای استاندارد مواد ممکن است مشکل و پیچیده باشد ، گاهی اوقات از گرمای استاندارد احتراق استفاده می شود .

در این زمینه توضیحات صفحه ی 492 کتاب مطالعه شود .

گرمای استاندارد تشکیل مواد در ضمیمه F کتاب موجودند .

## ارزش حرارتی سوخت :

الف - ارزش حرارتی بالا (ناخالص) . . . (کاربرد در بمب کالریمتر)

ب - ارزش حرارتی پایین (خالص) . . . (کاربرد در صنعت)

**تذکر:** تا زمانی که گفته نشود ، واکنشها را در فشار ثابت در نظر می گیریم .

**نکته:** اگر واکنش به طور کامل انجام نشود می بایست در محاسبات فقط آن مقدار از مواد اولیه که در واکنش شرکت کرده اند لحاظ شود .



$$Q - W_s = \Delta H + \Delta E_p + \Delta E_k \rightarrow Q = \Delta H \quad (\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1)$$

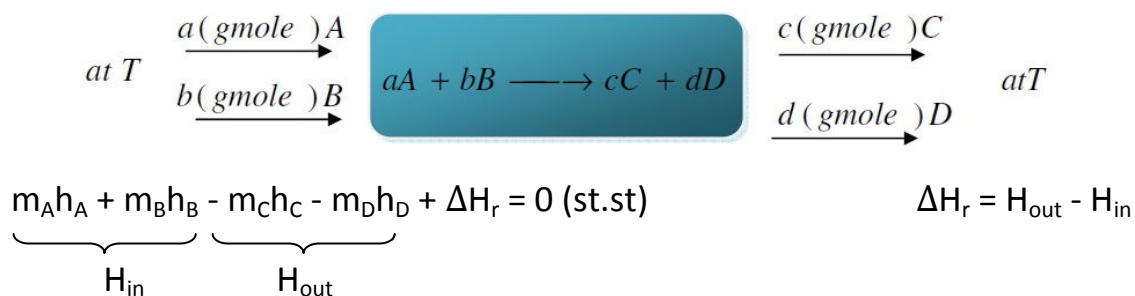
$$\Delta H_2 = (n'_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o + n'_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o + n_D \cdot \Delta \hat{H}_{fD}^o) + \int_{T_0}^{T_{out}} (n'_A C_{PA} + n'_B C_{PB} + n_D C_{PD}) dT$$

$$\Delta H_1 = (n_A \cdot \Delta \hat{H}_{fA}^o + n_B \cdot \Delta \hat{H}_{fB}^o) + \int_{T_0}^{T_{in}} (n_A C_{PA} + n_B C_{PB}) dT$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = (n'_A - n_A) \Delta \hat{H}_{fA}^o + (n'_B - n_B) \Delta \hat{H}_{fB}^o + n'_A \int_{T_0}^{T_{out}} C_{PA} dT - n_A \int_{T_0}^{T_{in}} C_{PA} dT + n'_B \int_{T_0}^{T_{out}} C_{PB} dT - n_B \int_{T_0}^{T_{in}} C_{PB} dT + n_D \int_{T_0}^{T_{out}} C_{PD} dT$$

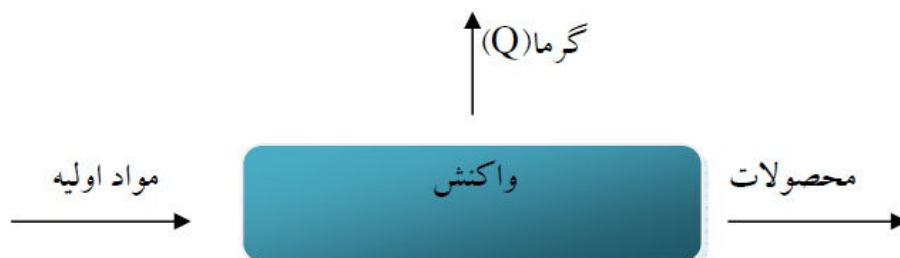
**تذکر:** گرمای داده شده به سیستم یا گرفته شده از سیستم در مثال فوق منجر به تغییرات آنتالپی در ورودی و خروجی سیستم شده است. تغییرات آنتالپی خروجی نسبت به ورودی به دلیل تفاوت دماست (اگر واکنش شیمیایی اتفاق نیفتد). در صورت وقوع واکنش های شیمیایی ترمهای گرمای استاندارد تشکیل در محصولات و مواد اولیه با هم برابر نبوده و از بین نمی رود، لذا اختلاف آنتالپی در سیستم (با واکنش شیمیایی) هم به دلیل اختلاف دماست و هم به دلیل انجام واکنش شیمیایی و تغییر ماهیت مواد.

**نکته:** موازنه انرژی در حالتی که محصولات و ترکیب شونده ها در دمای مبنا ( $25^{\circ}\text{C}$ ) نباشند:



## محاسبه ی دمای آدیباتیک شعله :

حداکثر دمایی که می توان در اثر یک فرآیند واکنش های گرمازا بدان دست یافت دمای آدیباتیک شعله است . دانستن دمای فوق برای امور خاص به خصوص احتراق و ... اهمیت دارد .



$$\Delta H = \Delta H_P - \Delta H_R + \Delta H_r^0$$

$$\Rightarrow Q = \Delta H_P - \Delta H_R + \Delta H_r^0$$

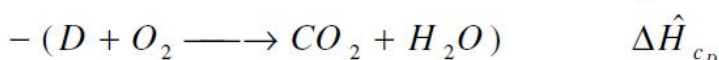
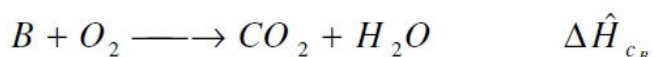
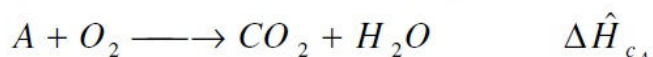
پس برای واکنش های گرمازا برای رسیدن به حداکثر دما باید سیستم را ایزوله کنیم تا گرما خارج نشود . یعنی  $Q = 0$  است . ضمناً از احتراق ناقص هم باید صرف نظر شود .

$$\Rightarrow \Delta H_P - \Delta H_R + \Delta H_r^0 = 0$$

$$\Rightarrow \Delta H_P = \Delta H_R - \Delta H_r^0$$

یعنی اینکه اگر رابطه ی اخیر برقرار باشد به دمای آدیباتیک شعله خواهیم رسید .

نکته : یکی از کاربردهای مهم گرمای استاندارد احتراق محاسبه ی گرمای استاندارد واکنش ها به وسیله ی آن است .



مثال های (31-4) (32-4) (33-4) (34-4) کتاب بررسی شوند .

## فصل 6

موازنه ی مواد و انرژی در حالت

غیر یکنواخت

[www.oil-yasuj.ir](http://www.oil-yasuj.ir)

## حالت غیر یکنواخت یا ناپایدار (un.st.st) در سیستم :

اگر و تنها اگر یکی از متغیرهای سیستم با گذشت زمان تغییر کند سیستم را ناپایدار گویند .

در سیستم های غیر یکنواخت ترم تجمع حذف نمی شود .

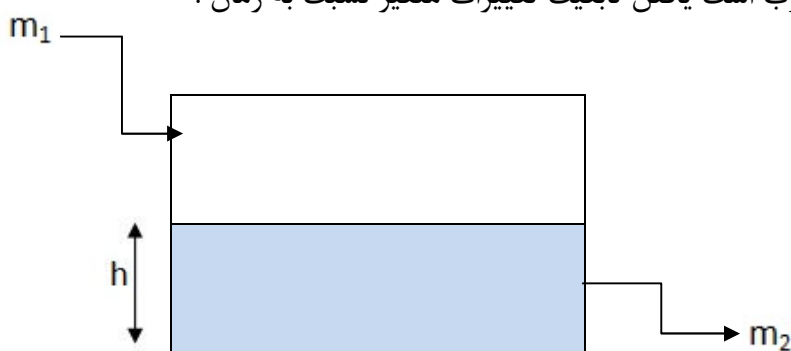
## حالت غیر یکنواخت در موازنه ی مواد :

قانون بقای جرم در حالت کلی به صورت زیر است :

تجمع جرم = مصرف جرم - تولید جرم + خروجی جرم - ورودی جرم

$$\frac{dm}{dt} = \text{تجمع جرم}$$

**مثال :** در شکل زیر دبی ورودی آب با دبی خروجی آن یکی نمی باشد ( $m_1 \neq m_2$ ) لذا انتظار می رود سطح آب به تدریج با گذشت زمان بالا یا پایین رود ، لذا در سیستم فوق تغییرات ارتفاع با زمان صفر نیست. از آنجا که یکی از متغیرهای سیستم (ارتفاع آب) با گذشت زمان تغییر می کند لذا سیستم غیر یکنواخت است . در سیستم های غیر یکنواخت مطلوب است یافتن تابعیت تغییرات متغیر نسبت به زمان .



$$m_1 - m_2 + 0 - 0 = \frac{dm}{dt} \quad m = \rho V = \rho (Ah)$$

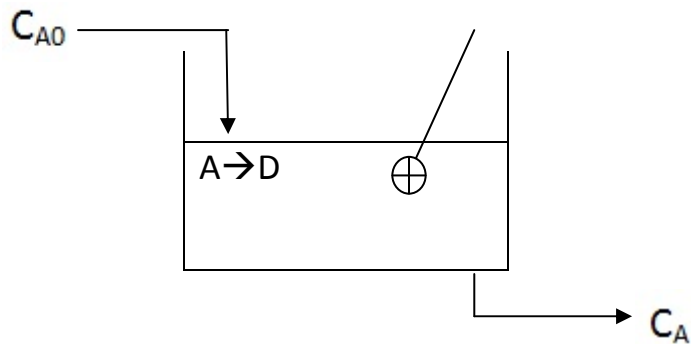
$$m_1 - m_2 = \frac{d(\rho Ah)}{dt} \rightarrow \rho A = \text{cte} \rightarrow m_1 - m_2 = \rho A \frac{dh}{dt} \rightarrow h = f(t)$$

$$(m_1 - m_2 / \rho A) . dt = dh \quad \rightarrow \quad h(t) = (m_1 - m_2 / \rho A)t + C_1$$

**نکته :** در صنعت تمایل است که سیستم ها در حالت st.st کار کنند ؛ ولی در برخی فرآیندها ماهیتاً در حالت غیر یکنواخت انجام می شوند مثل تغییر ناپیوسته .

## سیستم غیر یکنواخت همراه با واکنش :

مثال :



موازنه ی جرمی برای جزء A

تجمع = مصرف - تولید + جرم خروجی - جرم ورودی

$$C_{A0} V - C_A V + r_A = \frac{dm}{dt}$$

$$C_{A0} Q - C_A Q - K C_A' = d(C_A V M_W)/dt$$

$$dt = (M_W V dC_A)/(C_{A0} Q - (Q+K)C_A)$$

**تذکر:** در درس کنترل فرآیندها حالت غیریکنواخت جرمی و انرژی برای طراحی کنترلرها و مطالعه ی رفتار دینامیکی سیستم به صورت مبسوط مورد مطالعه قرار خواهد گرفت .