

فصل سوم

خواص حجمی سیالات خالص

ماده خالص: ماده‌ای است که همگن باشد و ترکیب شیمیایی آن در کلیه فازها ثابت باشد، مانند هوا که دارای ۷۹ درصد نیتروژن و ۲۱ درصد اکسیژن بوده و ترکیب آن همگن می‌باشد.

لازمه خالص بودن یک ماده، لزوماً ترکیب شیمیایی واحد نیست. بلکه مخلوطی از عناصر یا ترکیبات شیمیایی گوناگون که به صورت یک مخلوط همگن باشند، ماده خالص محسوب می‌شوند.

مخلوطی از آب و الکل یک ماده خالص می‌باشد، چرا که این دو کاملاً در هم حل می‌شوند و ترکیب همگنی تشکیل می‌دهند. مخلوطی از آب و یخ که در آن ذرات یخ به طور یکنواخت درون آب قرار گرفته باشند یک ماده خالص محسوب می‌شود، زیرا هم ترکیب همگن دارد و هم ترکیب شیمیایی در دو فاز جامد و مایع یکسان است.

توجه شود در صورتی که مخلوط همگن آب و الکل سرد شود تا به دمای زیر صفر برسد، از آنجایی که در این دما آب یخ می‌زند و الکل یخ نمی‌زند ماده حاصله (مخلوط حاصله) ماده خالص نمی‌باشد، چرا که در فاز جامد تنها آب داریم ولی در فاز مایع الکل و لذا ترکیب شیمیایی در دو فاز متفاوت می‌باشد.

تعاریف مربوط به تغییر فازها و تعادل فازها

ذوب: فرآیند تبدیل فاز جامد به فاز مایع یک ماده را ذوب می‌نامند.

تبخیر: فرآیند تبدیل فاز مایع به فاز بخار یک ماده را تبخیر می‌نامند.

تصعید: فرآیند تبدیل فاز جامد به فاز بخار یک ماده را تصعید می‌نامند.

دمای اشباع: دمایی که در آن یک ماده خالص با فشاری معین، تغییر فاز می‌دهد. (T^{sat})

فشار اشباع: فشاری که در آن یک ماده خالص با دمای معین، تغییر فاز می‌دهد. (P^{sat})

توجه شود که دمای اشباع هر ماده خالص تابعی از فشار می‌باشد. در مورد دمای جوش که حالت خاصی از دمای اشباع می‌باشد، همواره با افزایش فشار، دمای جوش زیاد می‌شود. دمای ذوب نیز که حالت دیگری از دمای اشباع می‌باشد. در اغلب مواد به جز آب و چند ماده‌ی دیگر با افزایش فشار، دمای ذوب زیاد می‌شود. فشار اشباع هر ماده خالص تابعی از دما می‌باشد. فشار جوش حالت خاصی از فشار اشباع می‌باشد که همواره با افزایش دما زیاد می‌شود. فشار ذوب حالت دیگری از فشار اشباع می‌باشد که در اغلب مواد به جز آب و چند ماده‌ی دیگر با افزایش دما، افزایش می‌یابد.

فشار تصعید حالت خاص دیگری از فشار اشباع می‌باشد. در همه‌ی مواد با افزایش دما، فشار تصعید زیاد می‌شود. همچنین با افزایش فشار، دمای تصعید همه‌ی مواد افزایش می‌یابد.

گرمای نهان ذوب: مقدار گرمایی که در دمای ذوب (یا فشار ذوب) لازم است به ماده داده می‌شود تا فرآیند ذوب انجام شود را گرمای نهان ذوب می‌نامند. مقدار عددی گرمای نهان ذوب، با مقدار گرمایی که طی فرآیند انجماد در آن دما (یا فشار متناظر) آزاد می‌شود برابر است.

گرمای نهان تبخیر: مقدار گرمایی که در دمای جوش (یا فشار جوش) لازم است به ماده داده شود تا فرآیند تبخیر انجام شود را گرمای نهان تبخیر می‌نامند. مقدار عددی گرمای نهان تبخیر، با مقدار گرمایی که طی فرآیند میعان در آن دما (یا فشار متناظر) آزاد می‌شود برابر است.

گرمای نهان ذوب و گرمای نهان تبخیر هر ماده تابع دمای اشباع یا فشار اشباع (نه هردو) می‌باشد. به عنوان مثال، برای آب در فشار جو (1atm) گرمای

نهان ذوب برابر $\frac{333}{7} \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$ و گرمای نهان تبخیر برابر $\frac{2257}{1} \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$ می‌باشد.

دیاگرام‌های فازی مواد خالص (فازهای جامد - مایع - گاز)

دیاگرام فازی توصیف گرافیکی حالات یک ماده در دماها و فشارهای مختلف می‌باشد. دیاگرام فازی در یک فضای $P-T$ یا $P-V$ یا $T-V$ رسم می‌شود و از خطوطی تشکیل می‌شود که مرزهای فازهای مختلف را نشان می‌دهند. دو نقطه مهم روی دیاگرام‌های فازی عبارتند از نقطه سه گانه و نقطه بحرانی. نقطه سه گانه نقطه‌ای است که هر سه فاز گاز، مایع و جامد با هم وجود دارند. نقطه بحرانی نقطه‌ای است که در آن تشخیص حالت مایع بین گاز و مایع امکان پذیر نمی‌باشد. در بخش‌های زیر دیاگرام فازی $T-V$ و $P-V$ آب به عنوان یک نمونه توضیح داده شده است.

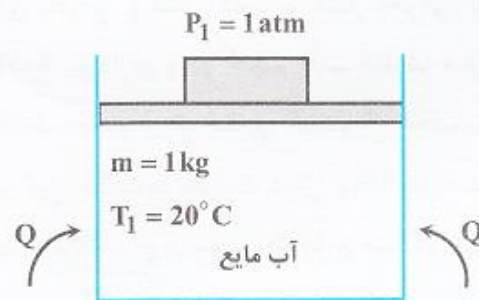
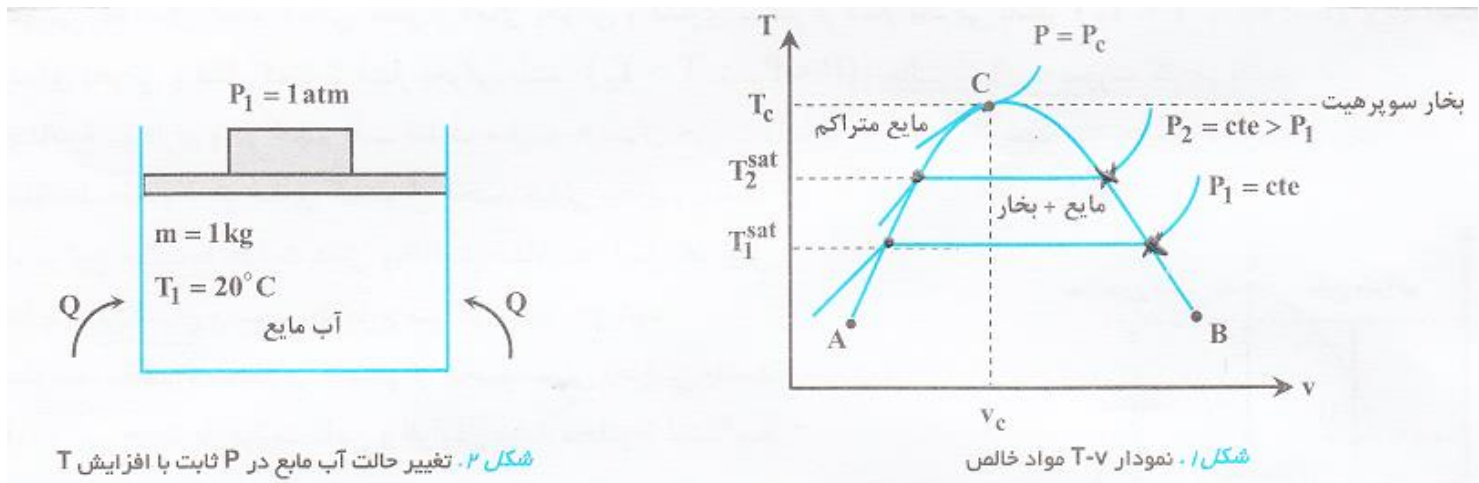
الف - نمودار دما - حجم ویژه (T-v)

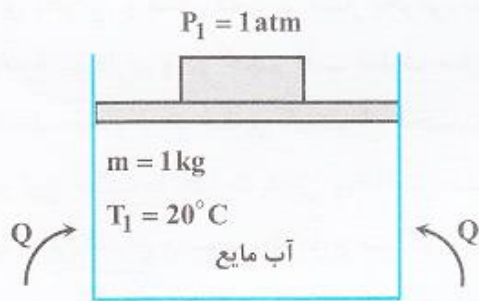
مقداری آب خالص (مثلاً 1kg) در دمای 20°C (مایع متراکم) را درون یک سیستم سیلندر - پیستون قرار می‌دهیم، به گونه‌ای که فشار خارجی وارد بر مایع 1atm باشد. حال به سیستم به آرامی حرارت می‌دهیم. در این حالت دمای آب کم‌کم افزایش می‌یابد و حجم ویژه آب (v) به میزان ناچیزی زیاد

می‌شود (زیرا ضریب انبساط حجمی مایعات خیلی کوچک است $(\beta = \frac{1}{v}(\frac{\partial v}{\partial T})_p)$). با ادامه حرارت دادن دمای آب بالا می‌رود تا اینکه دمای آن به

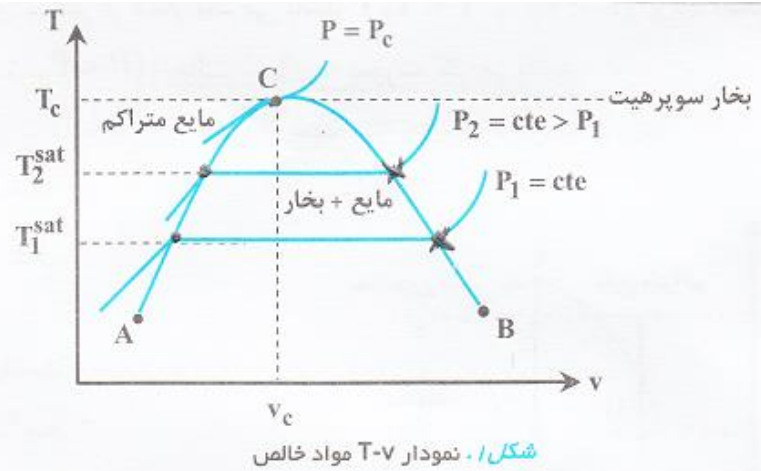
100°C می‌رسد. در این دما اولین حباب تشکیل می‌شود. آب در این حالت در نقطه حباب می‌باشد و به صورت مایع اشباع است. در دماهای مختلف بین 20°C تا 100°C مقادیر حجم ویژه (v) را ثبت می‌کنیم. در ادامه حرارت دادن را از سر می‌گیریم، ولی مشاهده می‌کنیم که دما ثابت می‌ماند، در حالی که حجم ویژه (v) در حال افزایش می‌باشد. در این حالت در ناحیه دو فازی قرار داریم که فاز مایع با فاز بخار در حال تعادل است و حرارت دادن تنها

موجب تغییر فاز می‌شود و تغییری در دما ایجاد نمی‌کند. با ادامه این روند به نقطه‌ای می‌رسیم که آخرین قطره مایع در تعادل با حجم زیادی از بخار می‌باشد. به این نقطه، نقطه‌ی شبنم گفته می‌شود و بخار در تعادل با این قطره، بخار اشباع می‌باشد. با ادامه افزایش حرارت، دما و حجم مولی بخار افزایش می‌یابد. در این حالت به بخار، مافوق گرم یا سوپر هیت گفته می‌شود. توجه شود که از حالت اشباع تا حالت بخار داغ، دما و حجم ویژه را در فواصل زمانی معین اندازه گرفته و ثبت می‌کنیم. حال نمودار دما بر حسب حجم مولی (T-v) را در این فشار (1atm) رسم می‌کنیم. با تغییر فشار بر روی سطح آب 20°C (بوسیله قرار دادن وزنه‌های مختلف روی پیستون) و تکرار مراحل قبل منحنی‌های جدیدی در فشارهای مختلف بدست می‌آید که اگر این منحنی‌ها را رسم کنیم و نقاطی که سیستم تک فاز است (نقاط جوش و شبنم) را به هم وصل کنیم، نمودار T-v حاصل به صورت شکل ۱ خواهد بود:





شکل ۲. تغییر حالت آب مایع در P ثابت با افزایش T



شکل ۱. نمودار T-v مواد خالص

تمام نقاط روی منحنی AC به صورت مایع اشباع می‌باشند. ناحیه چپ منحنی AC (البته $T < T_c$) به صورت مایع متراکم یا زیر سرد یا مادون سرد و یا Subcooled می‌باشد.

مایع متراکم: مایعی که در یک فشار معین (P) باشد و دمای آن از دمای اشباع متناظر فشار P کمتر باشد ($T < T^{sat}$) و یا مایعی که در یک دمای معین (T) باشد و فشار آن از فشار اشباع متناظر دمای T بیشتر باشد ($P > P^{sat}$) را مایع متراکم می‌نامند.

تمامی نقاط روی منحنی CB به صورت بخار اشباع می‌باشند. ناحیه سمت راست منحنی CB (البته $T < T_c$) به صورت بخار داغ یا مافوق گرم یا Superheated می‌باشد.

بخار داغ: بخاری که در یک فشار معین (P) باشد و دمای آن از دمای اشباع متناظر فشار P بیشتر باشد ($T > T^{sat}$) و یا بخاری که در یک دمای معین (T) باشد و فشار آن از فشار اشباع متناظر دمای T کمتر باشد ($P < P^{sat}$) را بخار داغ می‌نامند.

تمامی نقاط درون منحنی ACB در حالت دو فازی قرار دارند. در این نقاط فاز مایع با فاز بخار در تعادل می‌باشد.

نقطه C نقطه بحرانی می‌باشد و در آن دو فاز مایع و بخار با هم ادغام شده و تبدیل به یک فاز می‌شوند. با تکرار مراحل فوق برای مواد مختلف، نمودار T-v مخصوص ماده مورد آزمایش به دست خواهد آمد که از نظر کیفی شبیه به نمودار شکل ۱ می‌باشد ولی از نظر کیفی مقادیر خاص ماده مورد آزمایش را خواهد داشت.

مشخصات نقطه بحرانی:

- ۱- نقطه بحرانی، بالاترین دما و فشاری است که در آن بین فاز مایع و بخار تعادل وجود دارد و بالاتر از آن هیچ تعادلی بین فازهای مایع و بخار وجود ندارد.
- ۲- نقطه بحرانی تنها نقطه‌ای است که در آن هیچ تفاوتی بین فازهای مایع و بخار وجود ندارد:

$$P_f = P_g, v_f = v_g, u_f = u_g, s_f = s_g, g_f = g_g, a_f = a_g$$

- ۳- نقطه بحرانی تنها نقطه‌ای است که در آن فرآیند تبخیر در فشار ثابت وجود ندارد، چرا که $h_f = h_g$ می‌باشد.

نکته ۱: با افزایش فشار، شیب منحنی‌ها در ناحیه بخار سوپرهیت و ناحیه مایع متراکم زیاد می‌شود. این موضوع را می‌توان با فرض گاز کامل برای بخار داغ و با استفاده از فرض ضریب انبساط حجمی ثابت برای فاز مایع متراکم به صورت زیر برآورد نمود:

این موضوع را می‌توان با فرض گاز کامل برای بخار داغ و با استفاده از فرض ضریب انبساط حجمی ثابت برای فاز مایع متراکم به صورت زیر برآورد نمود:

$$Pv = RT \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{P}{R} \Rightarrow \text{شیب} \propto P \quad (\text{ناحیه بخار داغ})$$

$$\beta = +\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_P = \frac{1}{\beta v}, \uparrow P \Rightarrow \beta = \text{cte}, \downarrow v \text{ (حجم ویژه)} \Rightarrow \uparrow \frac{\partial T}{\partial v} \text{ (شیب)}$$

نکته ۲: برای اغلب مواد در فشارهای مختلف شیب منحنی‌ها در ناحیه مایع متراکم بیشتر از شیب منحنی‌ها در ناحیه بخار سوپرهیت می‌باشد.

زیرا β و v مایعات خیلی اندک است و شیب منحنی‌ها بسیار بیشتر از یک می‌باشد ($\frac{1}{\beta v} \gg 1$) در ناحیه بخار سوپرهیت شیب منحنی‌ها بیشتر از یک

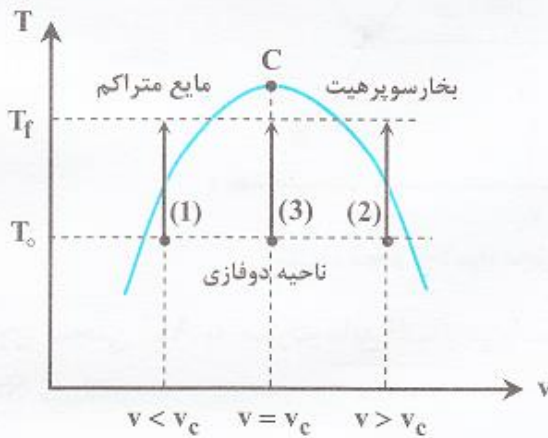
$$\text{می‌باشد } \left(\frac{P}{R} > 1 \right).$$

طبق نمودار $T-v$ وقتی که $P \geq P_c$ باشد با توجه به اینکه منطقه دوفازی نداریم، با افزایش دما، حجم مولی به طور پیوسته افزایش می‌یابد، در حالیکه وقتی $P < P_c$ باشد، حجم مولی با افزایش دما به طور ناپیوسته افزایش می‌یابد.

سیال فوق بحرانی: طبق نمودار $T-v$ در صورتی که دما از دمای بحرانی و فشار از فشار بحرانی بیشتر باشد ($P > P_c$, $T > T_c$)، حالت ماده فوق بحرانی می‌باشد و به آن سیال فوق بحرانی می‌گویند.

حالت گاز: در صورتی که سیال دارای دمایی کمتر از دمای بحرانی و فشاری بیشتر از فشار بحرانی باشد ($P > P_c$, $T < T_c$) و یا اینکه سیال دارای دمایی بیشتر از دمای بحرانی و فشار کمتر از فشار بحرانی باشد ($P < P_c$, $T > T_c$)، حالت سیال به صورت گاز می‌باشد.

در صورتی که در ناحیه دو فازی و در حجم ثابت (ظرف صلب) به سیال حرارت داده شود تا تک فاز شود، سه حالت ممکن است پیش آید:



شکل ۳. اثر افزایش دما بر حالت ماده در حجم مخصوص ثابت و در ناحیه دو فازی

۱- حجم مولی متوسط مخلوط دو فازی کمتر از حجم مولی بحرانی باشد ($v_{ave} < v_c$)، در این حالت با حرارت دادن و افزایش دما، به دلیل افزایش فشار مخلوط ابتدا به مایع اشباع و سپس به مایع متراکم تبدیل می‌شود.

۲- حجم مولی متوسط مخلوط دوفازی بیشتر از حجم مولی بحرانی باشد ($v_{ave} > v_c$)، در این حالت با حرارت دادن و افزایش دما، مخلوط ابتدا به بخار اشباع و سپس به بخار سوپرکریستالین تبدیل می‌شود.

۳- حجم مولی متوسط مخلوط دوفازی برابر حجم مولی بحرانی باشد ($v_{ave} = v_c$)، در این حالت با حرارت دادن و افزایش دما، مخلوط به سیال بحرانی تبدیل می‌شود.

در شکل روبرو سه حالت فوق ترسیم شده است:

مثال ۱: مخزنی به حجم $0/015 \text{ m}^3$ دارای 6 kg آب مایع و بخار در دمای 30° C می باشد. سپس به مخزن حرارت داده می شود. سطح آب در

مخزن ($v_c = 0/0032 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$, $P_c = 22/09 \text{ MPa}$, $T_c = 374/14^\circ \text{ C}$)

بایستی حجم مولی متوسط مخلوط را حساب کنیم و با v_c مقایسه کنیم:

$$v = \frac{V}{M} = \frac{0/015}{6} = 0/0025 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} < v_c \Rightarrow$$

حالت اول اتفاق افتاده است و سطح آب درون مخزن افزایش می یابد.

نکته ۳: ضریب انبساط حجمی برای یک گاز ایده آل برابر $\beta = \frac{1}{T}$ می باشد.

نکته ۴: هرگاه V و β در محدوده تغییرات دما ثابت باشند، با استفاده از تعریف β می توان تغییرات حجم با دما تحت فشار ثابت را از رابطه ی

$$\Delta V = \beta V \Delta T$$

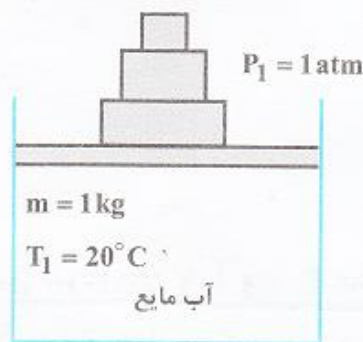
مقابل تعیین نمود.

به طور مشابه با نمودار $T-v$ می توان فرآیندها را روی نمودار $P-v$ نیز نمایش داد. لازم به ذکر است که این نوع نمودار بیانگر فرآیندهای جداگانه‌ای نیستند بلکه دو شکل مختلف از بیان یک پدیده هستند.

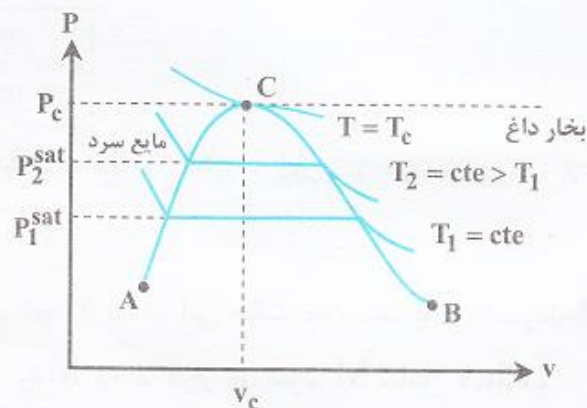
(ب) نمودار فشار - حجم ویژه ($P-v$)

مقداری آب خالص (مثلاً 1 kg) در دمای 20°C را درون یک سیستم سیلندر - پیستون قرار می‌دهیم، به طوری که فشار وارد بر آن بزرگتر یا مساوی 1 atm باشد. حال در دمای ثابت با کم کردن فشار (از طریق برداشتن وزنه‌ها) بر روی سطح آب به فشاری می‌رسیم که در آن اولین حباب بخار تشکیل می‌شود. در این نقطه آب به حالت اشباع می‌رسد و مایع در نقطه حباب قرار دارد. در طی تغییر فشار از حالت اولیه تا نقطه حباب تغییر حجم مولی (حجم ویژه) را ثبت می‌کنیم و مشاهده می‌کنیم که حجم مولی زیاد می‌شود، ولی مقدار افزایش آن به دلیل کوچک بودن ضریب تراکم ایزوترمال مایعات (ویژه) ناچیز می‌باشد. از نقطه حباب به بعد تغییر فاز شروع می‌شود و در دما و فشار ثابت، حجم مولی متوسط (حجم ویژه) افزایش یافته و

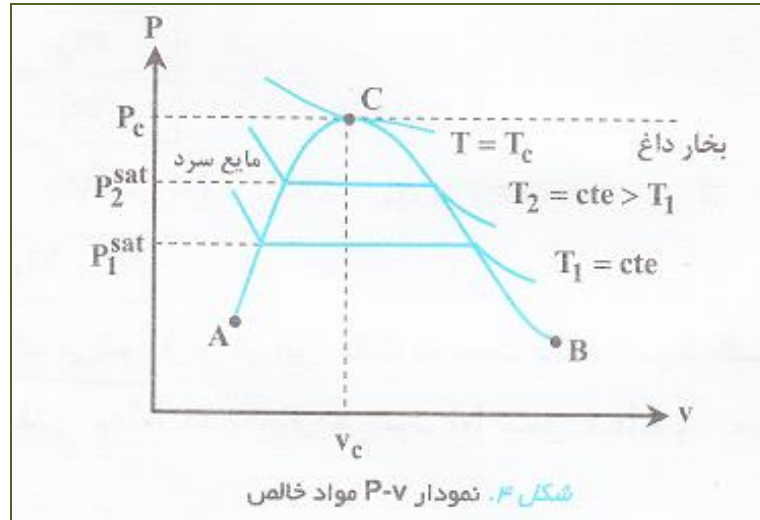
فاز مایع به فاز بخار تبدیل می‌شود. زمانی که آخرین قطره مایع در تعادل با فاز بخار باشد، حالت بخار اشباع می‌باشد و بخار در نقطه‌ی شبنم قرار دارد. با ادامه کاهش فشار، حجم مولی افزایش می‌یابد و بخار به حالت بخار سوپرهیت در می‌آید. دقت شود که از حالت ابتدایی تا رسیدن به بخار سوپرهیت در فواصل زمانی معین مقادیر حجم مولی متوسط و فشار را ثبت می‌کنیم. حال این داده‌ها را بر روی نمودار $P-v$ برده و از وصل کردن نقاط به هم، یک منحنی بدست می‌آید. در دماهای مختلف مراحل فوق تکرار و نتایج حاصله بر روی نمودار $P-v$ رسم می‌شود. حال اگر تمام نقاطی را که مایع اشباع هستند به هم و تمام نقاطی را که بخار اشباع هستند به هم وصل کنیم، نمودار $P-v$ حاصل به فرم زیر در خواهد آمد:



شکل ۵. تغییر حالت آب مایع در T ثابت با تغییر P



شکل ۶. نمودار $P-v$ مواد خالص



در نمودار P-v فوق تمامی نقاط روی منحنی AC به حالت مایع اشباع هستند و تمامی نقاط سمت چپ آن (البته $P < P_c$) به حالت مایع متراکم می‌باشند. تمامی نقاط روی منحنی CB به حالت بخار اشباع می‌باشند و تمامی نقاط سمت راست آن (البته $P < P_c$) به حالت بخار داغ می‌باشند. همچنین تمامی نقاط درون گنبد ACB به حالت دو فازی می‌باشند. توجه شود که برای مواد مختلف نیز اگر مراحل فوق را تکرار کنیم، نمودار P-v مشابهی حاصل می‌شود.

نکته ۵: با افزایش دما شیب منحنی‌ها در ناحیه بخار داغ و همچنین شیب منحنی‌ها در ناحیه مایع متراکم کاهش می‌یابد.

این موضوع را می‌توان با استفاده از معادله حالت گاز کامل برای بخار داغ و همچنین با استفاده از تعریف ضریب تراکم همدمای مایع سرد به صورت زیر

ناحیه بخار داغ $Pv = RT \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial v} = \frac{-RT}{v^2} = -\frac{RT}{v^2} = -\frac{P}{v}, \uparrow T \Rightarrow \uparrow v, P = cte \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial v} \downarrow$ برآورد نمود:

ناحیه مایع سرد $\kappa = -\frac{1}{v_L} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \frac{-1}{\kappa v_L}, \uparrow T \Rightarrow \uparrow v_L \Rightarrow \downarrow \frac{\partial P}{\partial v}$

دقت شود که طبق نمودار فوق وقتی $T \geq T_C$ باشد، در دمای ثابت T ناحیه دوفازی وجود ندارد و با افزایش فشار، حجم به طور پیوسته کاهش می‌یابد.

در یک دمای ثابت شیب منحنی ایزوترم در ناحیه مایع متراکم همواره بیشتر از شیب منحنی ایزوترم در ناحیه بخار سوپرهیت می‌باشد، **نکته ۶:**

چرا که مقادیر κ و v مایعات بسیار اندک است و $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{1}{\kappa v} \gg 1$ ، ولی در ناحیه بخار داغ $\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{-P}{v} > -1$ می‌باشد.

طبق نمودار $P-v$ (مشابه نمودار $T-v$) اگر $T > T_C$ و $P > P_C$ باشد، آنگاه ماده سیال فوق بحرانی می‌باشد و اگر $T > T_C$ و $P < P_C$ یا $T < T_C$ و $P > P_C$ باشد، آنگاه حالت ماده گاز می‌باشد.

مثال ۳: فشار و دمای بحرانی آب خالص تقریباً ۲۲ مگاپاسکال و ۳۷۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. اگر آب در فشار ۱۵ مگاپاسکال و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشته باشد در این شرایط آب به صورت:

- (۱) گاز می‌باشد. (۲) بخار می‌باشد. (۳) مایع تحت فشار می‌باشد. (۴) سیال فوق بحرانی می‌باشد.

پاسخ: گزینه «۱» با توجه به اینکه $P < P_C$ و $T > T_C$ می‌باشد، سیال در این شرایط به صورت گاز می‌باشد.

نکته ۷: برای یک گاز ایده‌آل با استفاده از روابط k (ضریب تراکم همدم) و β (ضریب انبساط حجمی) همواره $k = \frac{1}{p}$ و $\beta = \frac{1}{T}$ می‌باشد.

نکته ۸: هرگاه V و K در محدوده تغییرات فشار ثابت باشند، با استفاده از تعریف K می‌توان تغییرات حجم با فشار در دمای ثابت را از رابطه‌ی زیر تعیین کرد:

$$\Delta V = -\kappa V \Delta P$$

کیفیت یا عیار

اگر مخلوطی از بخار و مایع داشته باشیم، آنگاه نسبت جرم بخار به جرم کل مخلوط (جرم مایع و بخار) را کیفیت می‌گوییم. کیفیت با x نشان داده می‌شود. اگر M یک خاصیت مخلوط باشد:

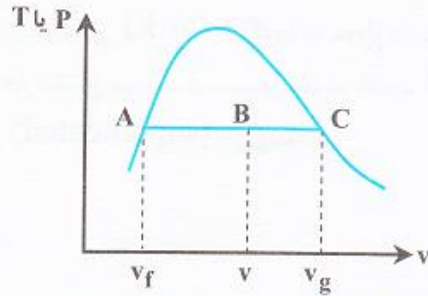
$$x = \frac{m_g}{m_t} = \frac{m_g}{m_g + m_f}$$

$M_{fg} = M_g - M_f$, $M = xM_g + (1-x)M_f$, $x = 1$ (بخار اشباع) , $x = 0$ (مایع اشباع)

$$M = M_f + xM_{fg}$$

با افزایش دما و فشار طبق نمودارهای $T-v$ و $P-v$ ، مقدار M_f به M_g نزدیک می‌شود (زیرا در این حالت به سمت بالای نمودار گنبدی شکل حرکت می‌کنیم) یا اینکه M_{fg} به صفر میل می‌کند تا اینکه در دما و فشار بحرانی مقدار M_{fg} دقیقاً صفر می‌شود. M شامل s, h, v و ... می‌باشد و برای یک مخلوط دوفازی مایع - بخار همواره داریم:

$$M_f \leq M \leq M_g$$



شکل ۶. تعیین کیفیت مخلوط دوفازی

با توجه به نمودار P-v یا T-v می‌توان کیفیت را بدست آورد. در شکل زیر این مطلب نشان داده شده است:

$$x = \frac{m_g}{m_t} = \frac{v - v_f}{v_g - v_f} = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} = \frac{\text{طول پاره خط AB}}{\text{طول پاره خط AC}}$$

مثال ۶: مقدار $1/7 \text{ kg}$ از یک مایع اشباع در دمای 85°C در یک ظرف تحت فشار ثابت حرارت داده می‌شود. چنانچه 1300 KJ حرارت به مایع

داده شود، کیفیت مخلوط حاصل $0/35$ می‌شود. گرمای نهان تبخیر مایع در فشار ظرف بر حسب $\frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$ برابر است با:

۲۱۸۵ (۴)

۶۳۱۴ (۳)

۳۷۱۴ (۲)

۷۶۵ (۱)

پاسخ: گزینه «۴» با توجه به اینکه مایع اشباع می‌باشد حرارت داده شده به آن تنها سبب تغییر فاز می‌شود:

$$Q = m_g h_{fg}, \quad x = \frac{m_g}{m_t} \Rightarrow m_g = x m_t = 0/35 \times 1/7 = 0/595 \text{ kg}$$

$$h_{fg} = \frac{Q}{m_g} = \frac{1300}{0/595} = 2184/87 \frac{\text{KJ}}{\text{kg}}$$

مثال ۷: بخار اشباع خشک در دمای 110°C در یک ظرف صلب قرار دارد. بخار را تا 25°C سرد می‌کنیم. چند گرم مایع در ظرف تولید

می‌شود؟ $(T = 110^{\circ}\text{C}, v_g = 1200 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}})$ ، $(T = 25^{\circ}\text{C}, v_g = 40001 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}, v_f = 1 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}})$

$$v_1 = v_{g1} = 1200 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}$$

در حالت ۱ بخار در حالت اشباع می‌باشد لذا خواص آن خواص حالت اشباع خواهد بود:

$$m_t = \frac{v}{v_1} = \frac{0.12 \times 10^6 \text{ cm}^3}{1200 \frac{\text{cm}^3}{\text{gr}}} = 100 \text{ gr}$$

با استفاده از حجم ظرف می‌توان جرم محبوس در ظرف را تعیین نمود:

$$v_2 = v_{f2} + x v_{g2} \Rightarrow x = \frac{v_2 - v_{f2}}{v_{g2}}$$

در حالت ۲ مخلوط دو فازی است و جهت تعیین مقدار فاز مایع لازم است کیفیت مخلوط تعیین شود:

$$x = \frac{1200 - 1}{40001} = 0.0299$$

با توجه به اینکه جرم و حجم ظرف از حالت ۱ به ۲ ثابت می‌ماند $v_2 = v_1$ می‌باشد. در نتیجه خواهیم داشت:

$$m_f = (1 - x)m_t = (1 - 0.0299) \times 100 = 97 \text{ gr}$$

بنابراین جرم فاز مایع برابر است با:

مثال ۸: دو کیلوگرم بخار آب با کیفیت ۸۰٪ با دمای ۲۰۰°C در یک سیلندر دارای پیستون موجود است. در این حالت آنتالپی ویژه آب مایع اشباع

۱) تغییر چندانی در کیفیت بخار آب حاصل نمی‌شود. $h_g = ۲۷۹۰/۹ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ می‌باشند. ۲۰۰۰ kJ گرما در فشار ثابت به بخار آب موجود در سیلندر انتقال می‌یابد. در شرایط نهایی:

۲) کیفیت بخار آب بالاتر از کیفیت اولیه است.

۳) بخار آب به حالت داغ (superheated) رسیده است.

۴) بخار آب به حالت اشباع (Saturated) رسیده است.

پاسخ: گزینه «۳» آنتالپی مخلوط دو فازی در حالت ۱ برابر است با:

گزینه «۳» آنتالپی مخلوط دو فازی در حالت ۱ برابر است با:

$$h = xh_g + (1-x)h_f = 0.8 \times ۲۷۹۰/۹ + (1-0.8) \times ۸۵۲/۴ = ۲۴۰۳/۲ \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$h_{fg} = h_g - h_f = ۲۷۹۰/۹ - ۸۲۵/۹ = ۱۹۳۸/۵$$

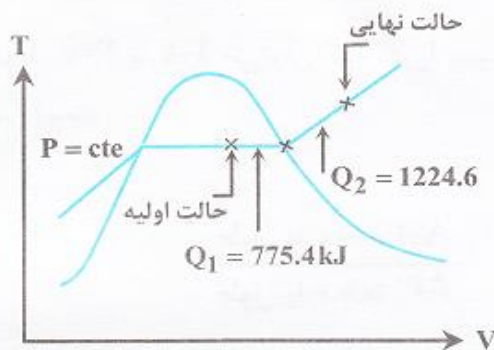
با توجه به اینکه طی فرآیند فشار ثابت می‌ماند لذا h_{fg} در کل فرآیند برابر است با:

$$Q = m_f h_{fg}, \quad m_f = (1-x)m_t = (1-0.8) \times ۲ = 0.۴ \text{ kg}$$

مقدار گرمای لازم جهت تبخیر کامل آب برابر است با:

$$Q = 0.۴ \times ۱۹۳۸/۵ = ۷۷۵/۴ \text{ kJ}$$

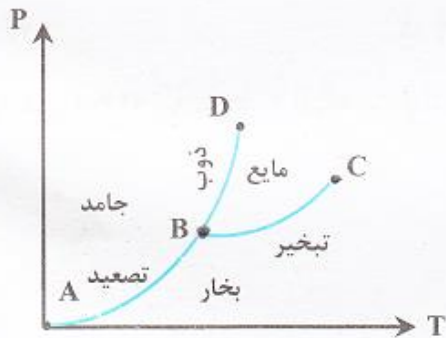
کیفیت آب ۸۰٪ است، در نتیجه ۲۰٪ آن مایع است و نیاز دارد که به بخار تبدیل شود.



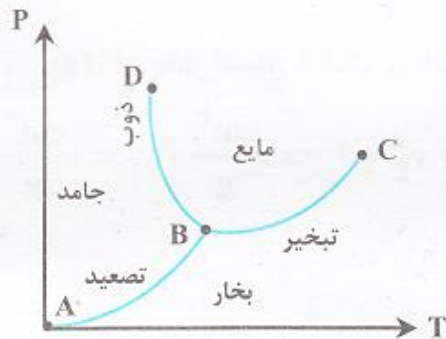
در نتیجه با انتقال ۲۰۰۰ kJ گرما به مخلوط، بخار آب ابتدا با دریافت $۷۷۵/۴ \text{ kJ}$ به حالت بخار اشباع می‌رسد سپس با دریافت $Q = (۲۰۰۰ - ۷۷۵/۴) \text{ kJ}$ به حالت بخار داغ (superheated) می‌رسد.

ج - نمودار P-T

نمودار P-T از تصویر نمودن نمودار سه بعدی P-v-T بر روی صفحه P-T حاصل می‌شود و به آن نمودار فاز می‌گویند. برای کلیه مواد نمودار P-T با توجه به نوع ماده می‌تواند به دو صورت مختلف باشد.



شکل ۷. نمودار P-T موادی که حین انجماد منقبض می‌شوند.



شکل ۸. نمودار P-T موادی که حین انجماد منبسط می‌شوند.

۱- موادی که در حین فرآیند انجماد منقبض می‌شود و یا اینکه طی فرآیند ذوب منبسط می‌شوند (اغلب مواد اینگونه‌اند).

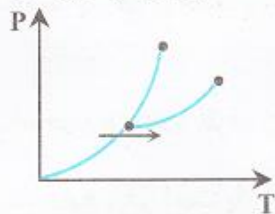
در این نمودار منحنی AB، منحنی تصعید (تغییر فاز از جامد به بخار)، منحنی BD منحنی ذوب و منحنی BC منحنی تبخیر می‌باشد. نقطه B نقطه سه‌گانه می‌باشد، که در آن سه فاز جامد، مایع و بخار با هم در تعادل‌اند و نقطه C نقطه بحرانی می‌باشد که برای هر ماده منحصر به فرد است.

۲- موادی که در حین فرآیند انجماد منبسط می‌شوند و یا اینکه طی فرآیند ذوب منقبض می‌شوند (مثل آب و گلیسیرین)
تنها تفاوت نمودار P-T این مواد (آب و گلیسیرین) با نمودار P-T مواد دیگر این است که شیب منحنی ذوب (BD) آنها منفی می‌باشد. این نمودار در کلیه مشخصات دیگر با نمودار P-T قبل یکسان است.

مثال ۹: جسم جامدی در فشار ثابت P قرار دارد (فشار نقطه سه‌گانه P_T ، $P < P_T$) اگر با دادن حرارت دمای جسم را در فشار ثابت افزایش دهیم،

کدام پاسخ صحیح است؟

- (۱) جسم از حالت جامد به بخار تبدیل می‌شود.
 (۲) جسم از حالت جامد به مایع تبدیل می‌شود.
 (۳) جسم از حالت جامد به مایع و سپس به بخار تبدیل می‌شود.
 (۴) بسته به دمای اولیه جسم ممکن است ذوب یا تبخیر شود.



پاسخ: گزینه «۱» با توجه به نمودار $P - T$ و اینکه فشار از فشار نقطه سه‌گانه کمتر است، پس با افزایش دما در فشار ثابت تغییر فاز از جامد به بخار صورت می‌گیرد.

نکته ۹: نقطه سه‌گانه تنها نقطه‌ای است که در آن سه فاز جامد، مایع و بخار همزمان در حال تعادل می‌باشند. درجه آزادی (که خواهیم دید چگونه با استفاده از قانون فاز گیبس محاسبه می‌شود) در نقطه سه‌گانه صفر می‌باشد یا به عبارتی نقطه سه‌گانه هر ماده منحصر به فرد است.

نکته ۱۰: درجه آزادی تمامی نقاطی که روی منحنی‌های AB ، BC و BD می‌باشند (بجز نقاط بحرانی و سه‌گانه) یک می‌باشد و درجه آزادی کلیه نقاط دیگر دو می‌باشد.

نکته ۱۱: درجه آزادی در نقطه بحرانی صفر می‌باشد و نقطه بحرانی برای هر ماده منحصر به فرد می‌باشد.

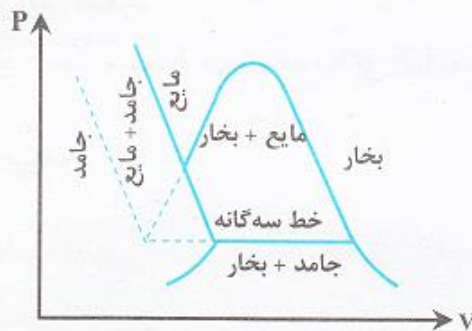
مثال ۱۰: در مورد آب کدام مورد صحیح است؟

- (۱) اگر فشار روی آب جامد افزایش یابد ذوب آن ساده‌تر می‌شود.
 (۲) اگر فشار روی آب جامد افزایش یابد ذوب آن مشکل‌تر می‌شود.
 (۳) اگر فشار روی آب جامد در دمای ثابت کاهش یابد در نهایت مایع خواهد شد.
 (۴) اگر فشار روی آب سرد (فشرده) در دمای ثابت افزایش یابد در نهایت جامد خواهد شد.

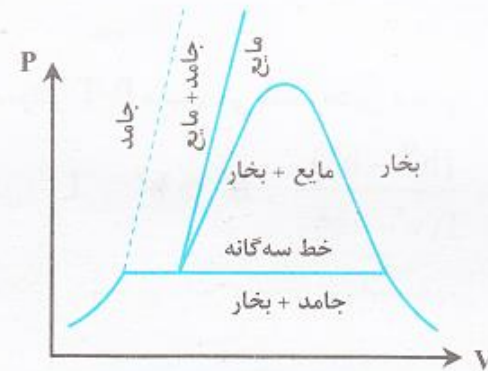
پاسخ: گزینه «۱» با توجه به نمودار $P - T$ آب و اینکه شیب نمودار ذوب آن منفی است، با افزایش فشار در دمای معین، آب جامد به مایع و با کاهش فشار در دمای معین آب مایع به جامد تبدیل خواهد شد. همچنین با افزایش فشار بر روی آب جامد بدلیل نزدیک شدن به منحنی ذوب، فرآیند ذوب ساده‌تر می‌شود.

تصویر نمودار سه بعدی P - v - T بر روی نمودار P - v :

می توان دیاگرام فازی را به صورت سه بعدی نیز نمایش داد. به عنوان مثال برای یک ماده ساده می توان دیاگرام های فازی $P - v$ و $T - v$ را با هم ترکیب کرده و در یک فضای سه بعدی $P - v - T$ هر دو نمودار را با هم نشان داد. چنین نموداری معمولاً دیاگرام $P - v - T$ یک ماده نامیده می شود.



شکل ۱۰. نمودار P-v-T ماده ای که هنگام انجماد منقبض می شود.



شکل ۹. نمودار P-v-T ماده ای که هنگام انجماد منبسط می شود.

برخلاف نمودار $P - T$ که در آن نقطه ی سه گانه وجود دارد، در نمودارهای ۹ و ۱۰ خط سه گانه وجود دارد که به طور کامل تغییرات حجم را حین انجماد نمایش می دهد. دقت شود که خط چین ها در دو نمودار فوق در بعد سوم و درون صفحه می باشند.

$$\left| \begin{array}{l} T_c = 37^\circ \text{C} \\ P_c = 22/4 \text{MPa} \end{array} \right. , \left| \begin{array}{l} T_{tp} = 0/01^\circ \text{C} \\ P_{tp} = 0/6113 \text{KPa} \end{array} \right.$$

برای آب مقادیر فشار و دماهای نقاط سه گانه و بحرانی عبارتند از:

این رابطه جهت محاسبه شیب هر یک از منحنی‌های تغییر فاز (تصعید، ذوب و تبخیر) در نمودار P-T استفاده می‌شود:

$$dh = Tds + vdP \xrightarrow{P=cte} dh = Tds, ds = \frac{dh}{T} \longrightarrow \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{dh}{Tdv}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \text{ (رابطه ماکسول)} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{dh}{Tdv}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta h}{T\Delta v}$$

رابطه کلاپیرون در فرآیند ذوب

برای فرآیند ذوب دو حالت پیش می‌آید.

الف: موادی که در هنگام ذوب شدن منبسط می‌شوند (اغلب مواد):

$$v^L > v^S \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{(h^L - h^S)}{T(v^L - v^S)}, h^L > h^S, T (\text{مطلق}) > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

(زیرنویس‌های S و L به ترتیب به جامد و مایع اشاره می‌کنند).

شیب منحنی ذوب برای این مواد مثبت می‌باشد. یعنی با افزایش فشار، دمای ذوب آنها زیاد می‌شود.

ب: موادی که در هنگام ذوب شدن منقبض می‌شوند (آب و گلیسیرین):

$$v^L < v^S \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{(h^L - h^S)}{T(v^L - v^S)}, h^L > h^S, T (\text{مطلق}) > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} < 0$$

شیب منحنی ذوب برای این مواد منفی می‌باشد. یعنی با افزایش فشار، دمای ذوب آنها کم می‌شود.

رابطه کلایرون در فرآیند تبخیر

در فرآیند تبخیر، همواره مواد منبسط می‌شوند. مطابق اثبات زیر، شیب منحنی تبخیر در نمودار P-T مثبت می‌باشد، بدین معنی که با افزایش فشار، دمای

$$v^v > v^L \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{(h^v - h^L)}{T(v^v - v^L)}, \quad h^v > h^L, \quad T (\text{مطلق}) > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

تبخیر نیز زیاد می‌شود.

رابطه کلایرون در فرآیند تصعید

در فرآیند تصعید، همواره مواد منبسط می‌شوند. مطابق اثبات زیر، شیب منحنی تصعید در نمودار P-T مثبت می‌باشد، بدین معنی که با افزایش فشار،

$$v^v > v^s \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{(h^v - h^s)}{T(v^v - v^s)}, \quad h^v > h^s, \quad T (\text{مطلق}) > 0 \Rightarrow \frac{dP}{dT} > 0$$

دمای تصعید نیز زیاد می‌شود.

همواره آنتالپی حالت بخار هر ماده در دما و فشار معین از آنتالپی حالت مایع و جامد آن ماده بیشتر می‌باشد و نیز آنتالپی حالت مایع یک

$$h^v > h^L > h^s$$

ماده از آنتالپی حالت جامد آن بیشتر است:

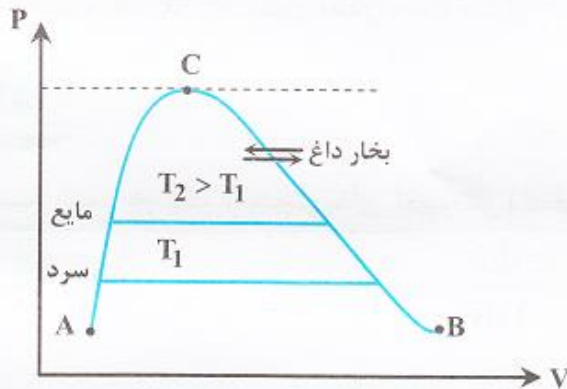
$$h^v = h^L + \Delta h_1, \quad h^L = h^s + \Delta h_2, \quad \Delta h_1 (\text{گرمای نهان تبخیر}), \quad \Delta h_2 (\text{گرمای نهان ذوب})$$

شیب منحنی ذوب عددی بزرگ بوده و همواره از شیب منحنی‌های تبخیر و تصعید بزرگتر می‌باشد، زیرا حجم ویژه جامد و مایع بسیار به هم نزدیک بوده و مقدار Δv خیلی ناچیز می‌باشد و طبق رابطه کلاپیرون شیب زیاد می‌شود. در حالی که در فرآیندهای تبخیر و تصعید Δv عددی بزرگ و شیب عددی کوچک می‌باشد.

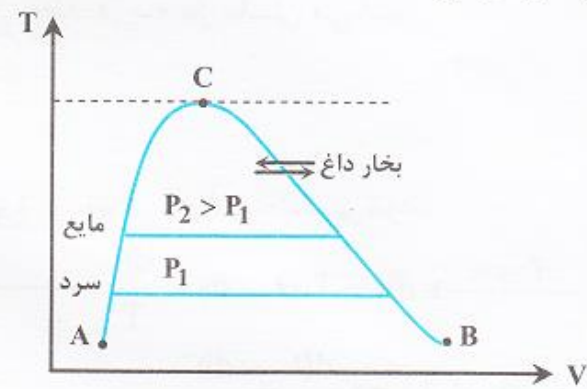
تبخیر برگشتی: اگر از حالت بخار داغ با کاهش فشار به ناحیه دوفازی وارد شویم، فرآیند را تبخیر برگشتی می‌گوییم. توجه شود که در تبخیر عادی با کاهش فشار از ناحیه مایع متراکم به ناحیه دوفازی وارد می‌شویم.

میعان برگشتی: اگر در ناحیه دوفازی (مایع - بخار) باشیم و با افزایش فشار به ناحیه بخار داغ وارد شویم، فرآیند را میعان برگشتی می‌گوییم. توجه شود که در میعان عادی با افزایش فشار از ناحیه دوفازی به ناحیه مایع متراکم وارد می‌شویم.

در دو شکل زیر ناحیه تبخیر و میعان عادی منحنی AC و ناحیه تبخیر و میعان برگشتی منحنی CB می‌باشد. توجه شود که در هر دو شکل جهت افزایش فشار هم جهت با محور عمودی می‌باشد.



شکل ۱۲. فرآیند تبخیر و میعان برگشتی



شکل ۱۱. فرآیند تبخیر و میعان برگشتی

رابطه کلازیوس - کلاپیرون

کلازیوس رابطه کلاپیرون را برای تبخیر نوشت و جهت حصول رابطه خود فرضیات زیر را در نظر گرفت:

۱- از آنجایی که حجم مولی بخار خیلی بیشتر از حجم مولی مایع است ($v^v \gg v^L$)، از حجم مولی مایع صرف نظر کرد.

۲- بخار را یک گاز ایده آل فرض کرد و حجم مولی آن را به صورت $v = \frac{RT}{P}$ در رابطه کلاپیرون قرارداد.

۳- کلازیوس فرض کرد که محدوده تغییر دما کوچک باشد و در نتیجه مقدار ΔH تبخیر در آن محدوده ثابت باشد.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(h^v - h^L)}{T(v^v - v^L)}, \quad v^L \approx 0, \quad v^v = \frac{RT}{P} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta h}{RT^2} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta h}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$d \ln P = \frac{-\Delta h}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow \int_{\ln P_1}^{\ln P_2} d \ln P = \frac{-\Delta h}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

در مورد فرآیند تصعید با توجه به اینکه هر سه فرض کلازیوس صدق می کند، می توان رابطه قبل را برای فرآیند تصعید هم به کار برد. دقت شود که چون تغییر فاز داریم، P ها و T ها در رابطه قبل در حالت اشباع هستند (P^{sat}, T^{sat}).

اگر نمودار $\ln(P^{sat})$ بر حسب $\frac{1}{T^{sat}}$ رسم شود، در محدوده دمایی کوچک شیب منحنی در هر نقطه $\frac{-\Delta h}{R}$ می باشد. کاربرد رابطه کلازیوس - کلاپیرون در محاسبه گرمای نهان تبخیر می باشد و در حالتی که گرمای نهان تبخیر معلوم باشد، می توان در یک فشار معین دمای جوش را بدست آورد و بالعکس در یک دمای معین، فشار جوش را بدست آورد.

مثال ۱۳: با استفاده از قاعده تروتون (Trouton) دمای جوش آنیلین را می توان تخمین زد. تعیین کنید دمای جوش آنیلین در 20 mmHg

دمای جوش نرمال آنیلین 185°C است. (فشار نرمال 760 mmHg می باشد و $R = 1/987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$)

$$\Delta H_{\text{vap}} = T\Delta V = \frac{dP^{\text{sat}}}{dT} \quad \text{معادله کلاپیرون:}$$

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = 21 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \quad \text{قاعده تروتون:}$$

با توجه به اینکه تغییر فاز از مایع به بخار داریم لذا از معادله کلازیوس - کلاپیرون استفاده می کنیم:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \quad \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_b} = 21, \quad T_b = 273 + 185 = 458^\circ\text{K} \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 9618 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\ln\left(\frac{20}{760}\right) = \frac{-9618}{1/987} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{458}\right) \Rightarrow T_2 = 340/72^\circ\text{K} = 67/7^\circ\text{C}$$

قبلاً دیدیم که رفتار گازهای ایده‌آل را می‌توان با معادله حالت $Pv = RT$ بیان نمود. معادله حالت یک معادله تجربی به فرم $P - v - T$ یا $P - \rho - T$ می‌باشد که نحوه ارتباط سه خاصیت فشار، حجم مولی و دما یا فشار، چگالی و دما را با هم نشان می‌دهد. بدیهی است که نحوه ارتباط این خواص به هم، کاملاً بستگی به نوع ماده دارد و هر ماده‌ای معادله حالت خاص خودش را دارد. با این حال بررسی‌ها نشان می‌دهد که می‌توان فرم‌های عمومی برای معادله حالت تعریف نمود که شامل تعدادی ضریب تجربی با تعیین ضرایب تجربی برای هر ماده، معادله حالت خاص آن ماده به دست می‌آید. در این بخش به بررسی فرم‌های ریاضی معادله حالت مواد می‌پردازیم. لازم به ذکر است که معادله حالت گاز کامل فقط حالت خاصی از معادلات حالت است که برای حالت آرمانی (حالتی که مولکول‌ها هیچ تأثیری روی هم نداشته باشند و تراکم آن‌ها به حدی کم باشد که بتوان از حجم آن‌ها در برابر فاصله آن‌ها صرف‌نظر نمود) به کار می‌رود. عموماً معادله حالت حقیقی مواد متفاوت از معادله حالت گاز کامل می‌باشد. با این حال معادله حالت گاز کامل به عنوان یک حالت حدی و به عنوان یک معیار جهت بررسی درستی معادله حالت مواد حقیقی به کار می‌رود. معادله حالت‌ها تنوع بسیار زیادی دارند. محققین زیادی معادله حالت‌های گوناگونی معرفی کرده‌اند. از این میان، در این بخش معادله حالت‌هایی که کاربرد بیشتری دارند معرفی می‌شوند. یکی از این معادله حالت‌ها، بسط ویریا می‌باشد.

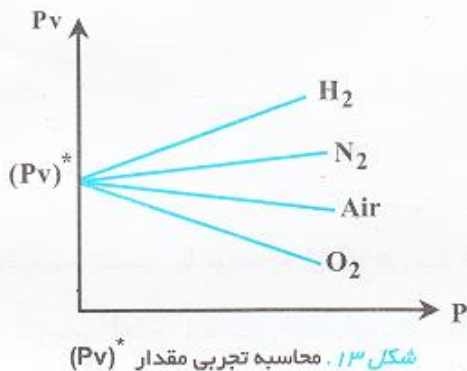
با توجه به نمودار P-v مشاهده می‌شود که برای هر منحنی ایزوترم (دما ثابت) هر چه فشار افزایش یابد، حجم کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان انتظار داشت که حاصلضرب فشار در حجم برای یک گاز یا بخار خیلی نزدیک به یک مقدار ثابت است و می‌توان آنرا به صورت بسط توانی زیر نوشت:

$$Pv = a + bP + cP^2 + \dots, \quad b = aB', \quad c = aC' \quad ; \quad Pv = a(1 + B'P + C'P^2 + \dots)$$

در بسط حاصله مقادیر C', B' و ... تابعی از دما و نوع ماده می‌باشند، چرا که نمودار P-v برای هر ماده منحصر به فرد است و در دماهای ثابت مختلف در فشار یکسان، Pv متفاوت است و در نتیجه C', B' و ... تابعی از دما می‌باشند.

رابطه ارائه شده برای Pv یک سری بینهایت می‌باشد، ولی در عمل مشاهده شده است که تعداد معین از ترمها برای ارائه ارقام تجربی کافی است. به طوری که در فشارهای پایین با در نظر گرفتن دو جمله اول نتایج رضایت‌بخشی به دست می‌آید و هر چه مقدار فشار بیشتر باشد، تعداد ترمهای لازم بیشتر می‌شود. برای همه گازها وقتی نمودار P-v رسم شود و حد آن وقتی فشار به صفر میل می‌کند محاسبه شود، می‌توان مشاهده نمود که:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (Pv) = (Pv)^* = a = F(T) = RT$$



و a تنها تابعی از دما می‌باشد، چرا که حاصلضرب فشار در حجم وقتی فشار به صفر میل می‌کند در دماهای ثابت مختلف متفاوت است. حال اگر برای همه گازها در دمای نقطه سه‌گانه آب ($T_{tp} = 0/01^\circ C$) نمودار P-v بر حسب P را رسم کنیم مشاهده می‌کنیم که وقتی $P \rightarrow 0$ آنگاه:

$$(Pv) = (Pv)^* = 22414 \frac{(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})}{(\text{g mol})} \Rightarrow R = \frac{(Pv)_{tp}^*}{273/16^\circ \text{K}} = 82/05 \frac{(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})}{(\text{g mol})(^\circ \text{K})}$$

با مشخص شدن مقدار a و جایگذاری آن در رابطه‌ای که برای P-v ارائه شد، به بسط ویریال می‌رسیم:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

در رابطه فوق Z ضریب تراکم‌پذیری یا قابلیت تراکم می‌گویند و آن را با علامت Z نشان می‌دهند. شکل دیگر رابطه Z به صورت زیر است:

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

دو رابطه‌ی قبل به بسط ویریاال معروفند و مقادیر D', C', B' و D, C, B و... را ضرایب ویریاال می‌نامند. ضرایب ویریاال تابع دما و نوع ماده‌اند و برای یک ماده‌ی معین تنها تابع دما می‌باشند. توجه شود که در معادلات ویریاال ترمهای $B'P$ و $\frac{B}{V}$ مربوط به برهم‌کنش بین دو مولکول می‌باشند و ترمهای $C'P^2$ و $\frac{C}{V^2}$ مربوط به برهم‌کنش بین سه مولکول می‌باشند و... رابطه بین B و B' ، C و C' و D و D' به صورت زیر می‌باشد:

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

$$D' = \frac{D - 3BC + 2B^3}{(RT)^3}$$

برای یک مخلوط گاز دوتایی با کسر مولی y_1 و y_2 مقدار B کلی (برهم‌کنش بین هر دو نوع مولکول) به صورت زیر است:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$$

در رابطه فوق B_{11} برهم‌کنش بین دو مولکول نوع ۱ و B_{22} برهم‌کنش بین دو مولکول نوع ۲ و B_{12} برهم‌کنش بین یک مولکول نوع ۱ با یک مولکول نوع ۲ می‌باشد.

در صورتی که نیروهای بین مولکولی در یک گاز وجود نداشته باشند (گاز ایده‌آل) ضرایب ویریاال صفر می‌شوند و رابطه ویریاال به صورت زیر در خواهد آمد:

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 \Rightarrow Pv = RT$$

در گازهای حقیقی نیروهای بین مولکولی موجود می‌باشند و ضرایب ویریاال مخالف صفر می‌باشند و تنها زمانی که در دمای ثابت فشار به صفر میل کند یا اینکه در دمای ثابت حجم به سمت بی‌نهایت میل کند، رفتار گاز حقیقی به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود. توجه شود که طبق معادلات

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'(\circ) + C'(\circ)^2 + \dots = 1 \quad \text{یا} \quad Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{\infty} + \frac{C}{\infty^2} + \dots = 1$$

ویریاال داریم:

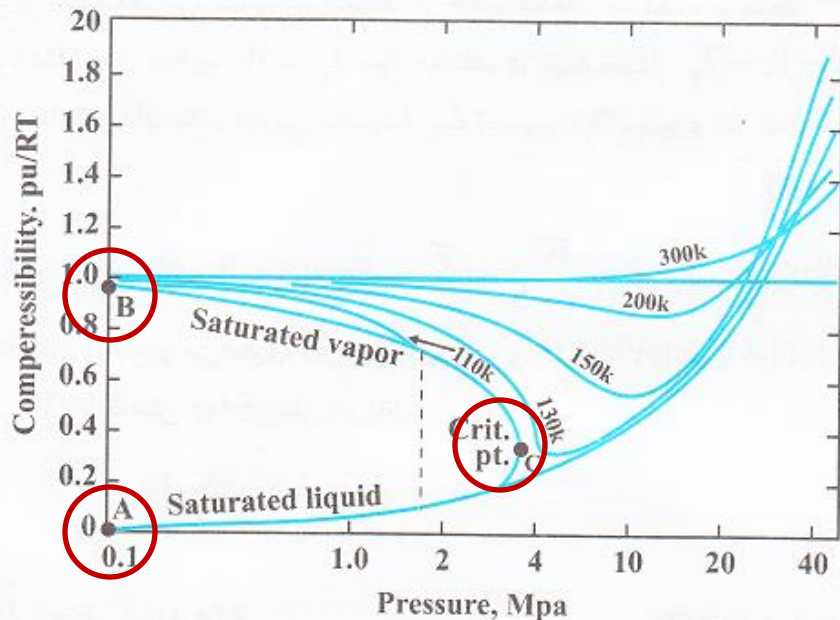
مثال ۱۴: گاز بوتان در دمای 300°K از معادله دو جمله‌ای ویریال پیروی می‌نماید.

$$z = 1 + \frac{BP}{RT}, \quad B = -300 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

اگر گاز بوتان از شرایط اولیه $T_1 = 300^\circ\text{K}$ و $P_1 = 10 \text{ bar}$ بصورت همدمای تا فشار $P_2 = 5 \text{ bar}$ منبسط شود، تغییر حجم یک مول بوتان بر حسب واحد هماهنگ R (ثابت عمومی گازها) چقدر است؟

$$z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \Rightarrow Pv = RT + BP \Rightarrow P(v - B) = RT, \quad P_1(v_1 - B) = RT_1$$

$$P_2(v_2 - B) = RT_2 \Rightarrow (v_2 - B) - (v_1 - B) = \frac{RT_2}{P_2} - \frac{RT_1}{P_1} \Rightarrow v_2 - v_1 = \frac{300R}{5} - \frac{300R}{10} = 30R$$



شکل ۱۴. نمودار Z-P برای گاز نیتروژن

نمودار Z-P

اگر برای گازی (مثلاً نیتروژن) با استفاده از داده‌های تجربی نمودار Z بر حسب P در دماهای مختلف رسم شود، شکلی به فرم شکل ۱۴ حاصل خواهد شد:

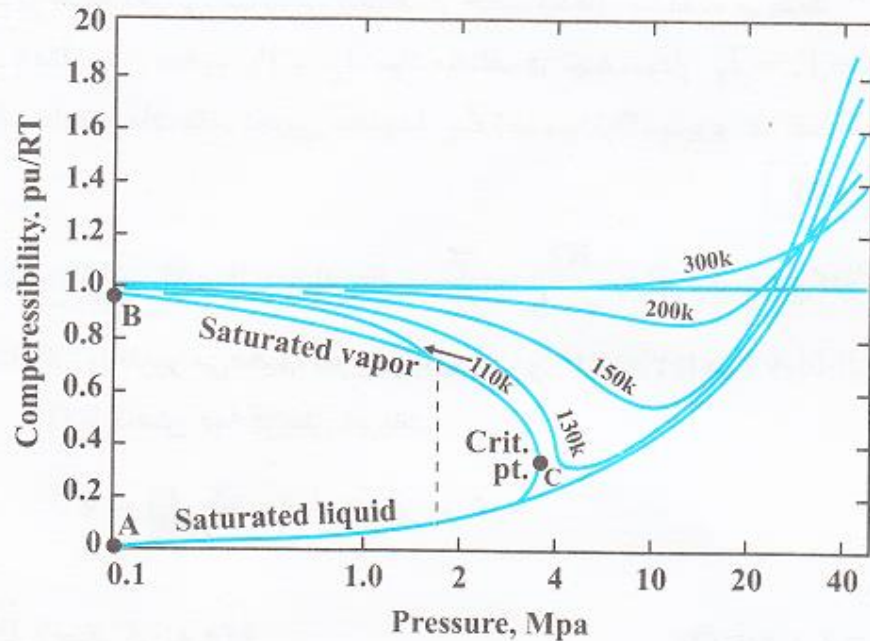
در شکل ۱۴ منحنی AC ناحیه مایع اشباع و منحنی CB ناحیه بخار اشباع را نشان می‌دهد و نقاط درون منحنی ACB در حالت دو فاز هستند.

نقاط C بر روی منحنی‌های ایزوترم همگی نقاط بحرانی هستند. منحنی‌های ایزوترم تنها ناحیه بخار اشباع تا نقطه بحرانی را شامل می‌شوند و منحنی مایع اشباع را ندارند.

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

می‌گویند و آن را با علامت Z نشان می‌دهند. شکل

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

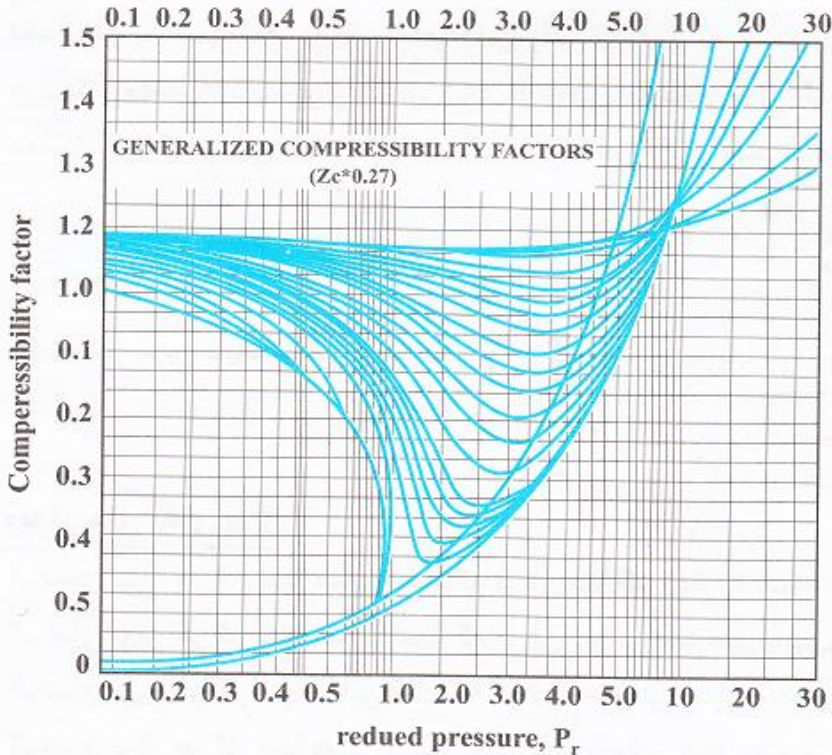


شکل ۱۴. نمودار Z-P برای گاز نیتروژن

نتایج حاصل از نمودار Z-P نیتروژن

- ۱- در یک فشار معین با افزایش دما سرعت مولکولها زیاد شده و حجم کل گاز زیاد می‌شود. در نتیجه نسبت حجم مولکولهای گاز به حجم کل گاز کم شده و برهم کنش بین مولکولها کمتر می‌شود و Z به سمت یک میل می‌کند.
- ۲- در درجه حرارت $T \geq 300^\circ K$ ، تا فشار حدود 10 MPa مقدار $Z \approx 1$ می‌باشد و در این محدوده با توجه به دما و فشار گاز N_2 ، با دقتی مناسب می‌توان گاز را ایده‌آل فرض کرد.
- ۳- در تمام دماها وقتی که فشار به صفر میل می‌کند، حجم کل گاز به سمت بینهایت میل می‌کند و نسبت حجم مولکولهای گاز به حجم کل گاز به صفر میل می‌کند. در نتیجه برهم کنش بین مولکولهای گاز کاهش می‌یابد و Z به سمت یک میل می‌کند.
- ۴- برای گاز N_2 بیشترین انحراف از حالت ایده‌آل در نقطه بحرانی دیده می‌شود.

۵- در یک دمای ثابت با افزایش فشار، حجم کل گاز کم می‌شود و نسبت حجم مولکولهای گاز به حجم کل گاز زیاد می‌شود. در نتیجه برهم‌کنش بین مولکولهای گاز بیشتر می‌شود و از حالت $Z = 1$ دور می‌شویم. البته این مسئله تا یک فشار حدی (فشار بحرانی) صادق است. اما با افزایش بیشتر فشار ($P > P_c$) به دلیل اینکه ملکول‌ها بیش از حد به هم نزدیک می‌شوند، یکدیگر را دفع کرده و نسبت حجم ملکول‌های گازی به حجم کل کاهش می‌یابد. در نتیجه برهم‌کنش‌های بین ملکولی کاهش یافته و مقدار Z به ۱ نزدیک می‌شود.



شکل ۱۵. نمودار عمومی $Z - P_r - T_r$

برای داشتن یک نمودار $Z - P$ واحد برای کلیه‌ی گازها، با بی‌بعد کردن مقادیر فشار و دما نمودار $Z - P_r - T_r$ رسم می‌شود که در آن فشار نقصانی یا کاهشیده یا Reduced می‌باشد و T_r دمای نقصانی یا کاهشیده یا Reduced می‌باشد:

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{\text{دما}}{\text{دمای بحرانی}} \quad (\text{بدون بعد})$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{\text{فشار}}{\text{فشار بحرانی}} \quad (\text{بدون بعد})$$

نمودار عمومی ضریب تراکم‌پذیری برای گازها به شکل روبرو می‌باشد که برای تعدادی از مواد مختلف، این نمودار بسیار شبیه به هم می‌باشد.

نتایج حاصل از نمودار عمومی ضریب تراکم‌پذیری (در فاز بخار یا گاز)

۱- در تمامی دماها اگر فشار نقصانی (یا فشار) به سمت صفر میل کند، رفتار گاز حقیقی با دقتی مناسب به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود و Z به سمت یک میل می‌کند.

۲- هرگاه دمای نقصانی خیلی بزرگ باشد، در تمامی فشارها رفتار گاز حقیقی به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود.
۳- در نقطه بحرانی، بیشترین انحراف از حالت ایده‌آل مشاهده می‌شود.

۴- با بکار بردن مقادیر P_c و T_c مواد مختلف در تهیه نمودار $Z - P_r - T_r$ ، برای همهٔ مواد طبق شکل (۱۵) مقدار Z_c حاصله برابر 0.27 بدست آمده است. با استفاده از داده‌های تجربی محدودهٔ Z_c (ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی) حاصله به صورت زیر است:

$$0.23 \leq Z_c \leq 0.33$$

مثال ۱۵: گازی از معادله حالت $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2}$ تبعیت می‌کند. که در آن a و b مقادیر ثابت و مثبت می‌باشند. تحت حجم ثابت شرایط دما و

فشار گاز را تغییر می‌دهیم. ضریب تراکم‌پذیری گاز، z (Compressibility Factor):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \xrightarrow[\text{در } \frac{v}{RT}]{\text{ضرب طرفین تساوی}} \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^2v}, \quad \frac{Pv}{RT} = z, \quad v = \text{cte}$$

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RT^2v}, \quad \frac{v}{v-b} = k = \text{cte}, \quad \frac{a}{Rv} = k' = \text{cte} \Rightarrow z = k - \frac{k'}{T^2}$$

اصل حالات متناظر دو پارامتری

بر طبق این اصل همه گازها در T_F و P_F یکسان دارای ضریب تراکم‌پذیری یکسانی هستند. به عبارت دیگر در T_F و P_F یکسان، میزان انحراف گازهای مختلف از حالت ایده‌آل یکسان است. همچنین بر طبق این اصل برای همه گازها مقدار Z در نقطه بحرانی ثابت و برابر $Z_C = 0.27$ می‌باشد. توجه شود که اصل حالات متناظر دوپارامتری، برای گازهای نجیب (بی‌اثر) آرگون، گزنون، کریپتون، نئون و رادون دقیقاً صادق است ولی برای بقیه گازها، این اصل دقت کافی را ندارد.

دمای بویل (Boyle)

در نمودار $Z - P_F - T_F$ وقتی که فشار به سمت صفر میل می‌کند، رفتار گاز حقیقی به رفتار گاز ایده‌آل نزدیک می‌شود و Z نیز به یک میل می‌کند، ولی دقیقاً برابر یک نمی‌شود. در یک دمای خاص وقتی که فشار به سمت صفر میل می‌کند، گاز حقیقی رفتاری کاملاً مشابه رفتار گاز ایده‌آل از خود نشان می‌دهد و مقدار Z دقیقاً برابر یک می‌شود که به این دما، دمای بویل گفته می‌شود. به عبارت دیگر اگر در فشارهای پایین بر منحنی $Z - P_F$ در $Z = 1$ مماسی رسم کنیم، این مماس تنها در یک دمای خاص دارای شیب صفر می‌باشد که به این دما، دمای بویل می‌گوییم.

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right) = B' + 2C'P + 3D'P^2 + \dots \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right) = B'$$

جهت صفر شدن شیب مماس بر منحنی $Z - P_F$ بایستی ضریب دوم ویریا را صفر قرار دهیم تا دمای بویل بدست آید.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T_B} = 0$$

ویژگی‌های دمای بویل

- ۱- دمای بویل هر گاز تنها دمایی است که در آن دما اگر فشار به سمت صفر میل کند، گاز رفتار کاملاً ایده‌آلی از خود نشان می‌دهد.
- ۲- دمای بویل هر گاز تنها دمایی است که در آن دما در فشارهای پایین، منحنی ایزوترم با شیب صفر به $Z = 1$ نزدیک می‌شود.
- ۳- دمای بویل هر گاز تنها دمایی است که در آن دما وقتی فشار به صفر میل می‌کند، حجم پس ماند گازهای واقعی دقیقاً برابر صفر می‌شود.
- ۴- دمای بویل هر گاز تنها دمایی است که در آن دما وقتی فشار به صفر میل می‌کند، ضریب دوم ویریا صفر می‌باشد.

۵- تمام گازهایی که از اصل حالات متناظر دو پارامتری پیروی می‌کنند (گازهای نجیب)، دمای بویل آنها $2/5$ برابر دمای بحرانی آنها می‌باشد. ($T_B = 2/5 T_C$)

حجم پس ماند یا کاهیده


به اختلاف بین حجم یک گاز واقعی و حجم آن گاز با فرض رفتار ایده آل حجم پس ماند گفته می شود و با α نشان داده می شود.

$$\alpha = v^{\text{ideal}} - v^{\text{real}}$$

$$\alpha = \frac{RT}{P} - \frac{ZRT}{P} = -RT \left(\frac{Z-1}{P} \right) = -RT \left(\frac{Z-1}{P \rightarrow 0} \right) \quad (\text{I}), \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right) = \frac{Z_2 - Z_1}{P_2 - P_1} = \frac{Z-1}{P \rightarrow 0} \quad (\text{II})$$

از ادغام روابط (I) و (II) داریم:

$$\alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}$$

 **نکته ۱۳:** در سه حالت حجم پس ماند یک گاز صفر می شود:

۱- در دمای صفر مطلق ۲- در دمای بویل و در فشارهای نزدیک به صفر $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} = 0 \Rightarrow T = T_B \right)$ ۳- وقتی که گاز ایده آل باشد $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} = 0 \right)$.

با استفاده از رابطه ویريال و جایگذاری $\left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)$ در رابطه α خواهیم داشت: $Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \Rightarrow \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0} = B', \quad \alpha = -RT \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_{P \rightarrow 0}$

$$\alpha = -RTB' = -RT \left(\frac{B}{RT} \right) = -B$$

اگر گازی از معادله ویريال پیروی کند، حجم پس ماند آن گاز در فشارهای پایین برابر قرینه ضریب دوم ویريال $(-B)$ می باشد.

انواع معادلات حالت

چنانچه قبلاً نیز ذکر شد تعداد بسیار زیادی معادله حالت توسط محققین مختلف ارائه شده است. در اینجا برخی از معادله حالت‌های پر کاربرد معرفی شده‌اند.

۱- معادله حالت گاز ایده‌آل: در این معادله حالت از برهم‌کنش‌های بین مولکولی و نیز از حجم ملکول‌های گاز در مقایسه با حجم کل گاز صرف‌نظر شده

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1$$

است و مقدار ضریب تراکم‌پذیری آن یک می‌باشد.

۲- معادله حالت اولیه واندروالس: در این معادله حالت، حجم مولکول‌های گاز هم در نظر گرفته شده است. ترم b در رابطه زیر نشان‌دهنده حجم خود مولکول‌های گاز است و همواره عددی مثبت می‌باشد.

$$P(v - b) = RT$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{Pb}{RT}$$

۳- معادله حالت نهایی واندروالس: در این معادله حالت، هم حجم خود مولکول‌های گاز و هم برهم‌کنش بین مولکولی، در نظر گرفته شده است. به طوری که ترم

$\frac{a}{v^2}$ نشانگر جاذبه بین مولکولی است. این امر سبب می‌شود که فشار گاز حقیقی از گاز ایده‌آل کمتر باشد، ولی حجم گاز حقیقی از گاز ایده‌آل بیشتر می‌باشد.

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

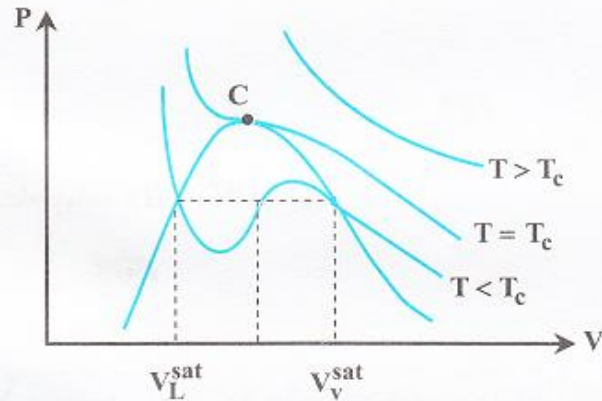
$$a = \frac{\gamma R^2 T_c^2}{P_c} ; \quad b = \frac{RT_c}{\lambda P_c} = \frac{v_c}{\lambda}$$

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{\gamma}{\lambda} = 0.37$$

ویژگی‌های معادله حالت واندروالس

- ۱- مقادیر a و b برای تمامی مواد مثبت می‌باشند. ضرایب a و b تنها تابع نوع ماده می‌باشند و به فشار و دما بستگی ندارند.
 - ۲- برای تمام گازهایی که از معادله حالت واندروالس پیروی می‌کنند مقدار Z_c (ضریب تراکم‌پذیری در نقطه بحرانی) 0.37 می‌باشد.
 - ۳- از آنجایی که مقدار واقعی Z_c بین 0.23 تا 0.33 می‌باشد و Z_c این معادله بیشتر از مقدار واقعی در نظر گرفته شده، معادله‌ی واندروالس در نزدیکی نقطه‌ی بحرانی دقت ندارد.
- (معادله حالت گاز ایده‌آل و معادله حالت اولیه واندروالس) هر دو درجه اول می‌باشند (درجه اول نسبت به V)، در حالی که معادله معادله حالت نهایی واندروالس درجه سه می‌باشد.

ریشه‌های معادله حالت واندروالس نهایی



شکل ۱۶. ایزوترمهای معادله حالت واندروالس

- ۱- اگر $T < T_c$ باشد، در این حالت معادله حالت واندروالس دارای سه ریشه شامل دو ریشه حقیقی و یک ریشه موهومی می‌باشد. کوچکترین ریشه (کوچکترین V) مربوط به حجم مولی مایع اشباع می‌باشد که عددی حقیقی است و بزرگترین ریشه (بزرگترین V)، مربوط به حجم مولی بخار اشباع می‌باشد که عددی حقیقی است. ریشه میانی (حجم میانی) موهومی می‌باشد و مفهوم فیزیکی ندارد.
- ۲- وقتی $T = T_c$ باشد، در این حالت معادله درجه سوم واندروالس دارای سه ریشه مضاعف می‌باشد که همگی آنها با هم برابر می‌باشند:

$$V_1 = V_2 = V_3 = V_c$$

- ۳- وقتی $T > T_c$ باشد، در این حالت معادله واندروالس تنها دارای یک ریشه حقیقی است و دو ریشه موهومی دارد.

جهت بدست آوردن مقادیر a و b در معادله حالت واندروالس می‌توانیم از یکی از دو دستگاه زیر استفاده کنیم. توجه شود که طبق شکل فوق نقطه بحرانی هم نقطه عطف است و هم در آن شیب منحنی صفر می‌باشد:

$$(I) \begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_c = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_c = 0 \end{cases}, \quad (II) \begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_c = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 T}{\partial V^2}\right)_c = 0 \end{cases}$$

بسط ویریال معادله حالت واندروالس

می‌توان معادله حالت واندروالس را به صورت حالت خاصی از معادله حالت ویریال در نظر گرفت:

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT, \quad P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \xrightarrow{\text{ضرب طرفین در } \frac{v}{RT}} \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a}{RTv}$$

از مقایسه این معادله حالت با معادله حالت ویریال خواهیم داشت:


$$Z = \frac{Pv}{RT} = \frac{1}{1 - \frac{b}{v}} - \frac{a}{RTv}, \quad \frac{1}{1 - x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \Rightarrow Z = 1 + \frac{b}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3 + \dots - \frac{a}{RTv} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \dots$$

$$Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3 + \dots$$

در نتیجه:

بنابراین رابطه بین ضرایب a و b معادله حالت واندروالس با ضرایب B ، C و D معادله حالت ویریال (ضرایب ویریال) به صورت زیر می‌باشد:

$$B = \left(b - \frac{a}{RT}\right), \quad C = b^2, \quad D = b^3$$

 **نکته ۱۴:** با استفاده از روابط فوق به این نتیجه می‌رسیم که برای گازهایی که از معادله حالت نهایی واندروالس پیروی می‌کنند، دمای بویل

$$B = 0 \Rightarrow b - \frac{a}{RT_B} = 0 \Rightarrow T_B = \frac{a}{bR} = \frac{\frac{27}{64} \times \frac{R^2 T_c^2}{P_c}}{\frac{RT_c}{\Delta P_c} \times R} = \frac{3}{8} T_c \quad T_B = \frac{3}{8} T_c \text{ می‌باشد و } T_B = \frac{a}{bR}$$

برای محاسبه کار در گازها با معادله حالت‌های مختلف دو روش وجود دارد:

۱- رابطه $W = \int P dv$ ، ۲- استفاده از قانون اول ترمودینامیک توجه شود که گاهی اوقات بسته به نوع معادله استفاده از روش دوم به مراتب آسان‌تر است.

روابط تعمیم یافته و فاکتور اسنتریک

معادلات حالتی که در آن‌ها ضریب تراکم پذیری تابعی از دما و فشار نقصانی می‌باشد، معادلات تعمیم یافته نامیده می‌شوند و از آن‌ها برای پیش بینی خواص موادی که برای آنها اطلاعات تجربی کمی در اختیار است، استفاده می‌شود. چنین روابط تعمیم یافته‌ای پیشرفت قابل ملاحظه‌ای را برای قانون گاز ایده ال فراهم می‌کنند. براساس اصل متناظر دوپارامتری، ضریب تراکم پذیری برای گازهای مختلف در دمای نقصانی و فشار نقصانی یکسان، برابر می‌باشد. پیترز پارامتر سومی را به معادلات تعمیم یافته اضافه کرد و آنرا فاکتور اسنتریک (ω) نامید. فاکتور اسنتریک یک ماده بوسیله فشار بخارش تعریف می‌شود.

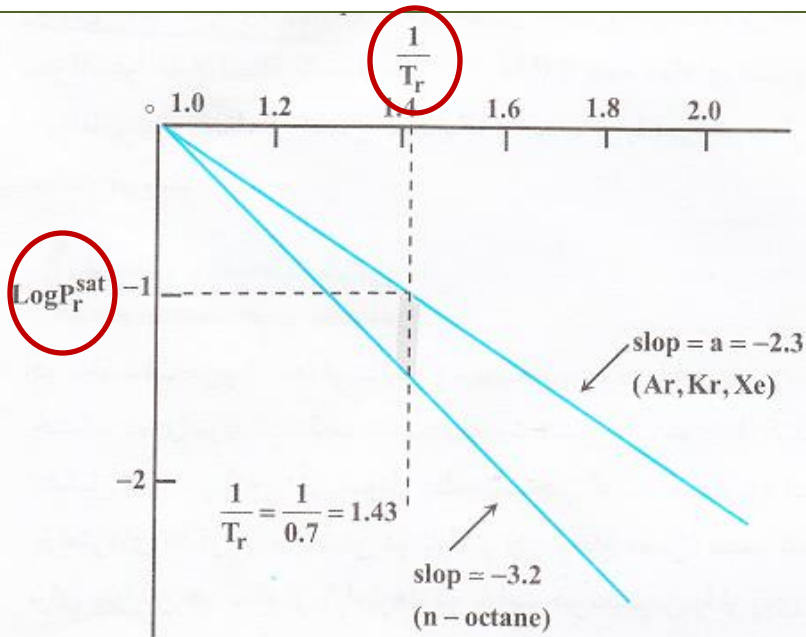
با توجه به اینکه لگاریتم فشار بخار یک ماده برحسب معکوس درجه حرارت مطلق تقریباً خطی است می‌توان نوشت:

$$\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}} = a - \frac{b}{T_r}$$

در نقطه بحرانی $T = T_c$ و $P = P_c$ می‌باشد یا به عبارتی $P_r = T_r = 1$ می‌باشد. حال اگر معادله فوق را در نقطه بحرانی بنویسیم، $a = b$ و معادله به

$$\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}} = a \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)$$

فرم زیر درمی‌آید:



شکل ۱۷. نمودار $\text{Log} P_r^{\text{sat}}$ برحسب $\frac{1}{T_r}$ برای مواد مختلف

حال اگر نمودار $\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}}$ را برحسب $\frac{1}{T_r}$ رسم کنیم، انتظار داریم که شیب خط حاصل (a) برای تمامی مواد (طبق اصل متناظر دوپارامتری) یکسان باشد. اما پیترز مشاهده کرد که تنها برای گازهای آرگون، کریپتون و گزنون مقدار a یکسان است و برای مواد دیگر مقدار a متفاوت می باشد.

طبق نمودار فوق مقدار $\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}}$ در $T_r = 0.7$ برای گازهای آرگون، کریپتون و گزنون برابر (-1) می باشد. حال اختلاف $\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}}$ در $T_r = 0.7$ برای مواد مختلف نسبت به $\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}}$ در $T_r = 0.7$ برای گازهای آرگون، کریپتون و گزنون بعنوان (ω) یا ضریب بی مرکزی (فاکتور استنریک) در نظر گرفته می شود.

$$\omega = -\text{Log}_{10} P_r^{\text{sat}} \Big|_{T_r=0.7} - 1/000$$

ضریب بی مرکزی (ω) تنها تابع نوع ماده بوده و یک مشخصه ساختار مولکولی می باشد. برای گازهای نجیب مقدار ω صفر می باشد.

اصل حالات متناظر سه پارامتری

تمام سیالاتی که ضریب بی مرکزی (ω) یکسانی دارند، اگر در دمای نقصانی (T_r) و فشار نقصانی (P_r) یکسانی مقایسه شوند، مقدار ضریب تراکم پذیری (Z) آنها یکسان می‌شود. پیترز رابطه تعمیم یافته زیر را برای محاسبه ضریب تراکم پذیری ارائه کرد:

$$Z = Z^{\circ} + \omega Z^1$$

بر طبق رابطه فوق تمامی سیالات در T_r و P_r یکسان دارای Z° و Z^1 یکسان می‌باشند، ولی بسته به مقدار ω می‌توانند Z مختلفی داشته باشند. مقادیر Z° و Z^1 تابعی از T_r و P_r می‌باشند و به صورت نمودارهای $Z^{\circ} - T_r - P_r$ و $Z^1 - T_r - P_r$ ارائه شده‌اند.

خواص هوای مرطوب

یکی از کاربردهای ترمودینامیک محاسبه خواص هوای مرطوب طی فرآیندهای مختلف تهویه مطبوع می‌باشد. در این بخش ابتدا خواص مربوط به هوای مرطوب تعریف شده‌اند و سپس نمودار رطوبت‌سنجی توضیح داده شده است.

هوا همواره دارای مقداری بخار آب می‌باشد که در مناطق مختلف (ساحل دریا، بیابان و ...) کسر وزنی بخار آب در هوا متفاوت است.

رطوبت مطلق: عبارت است از نسبت جرم بخار آب به جرم هوای خشک. رطوبت مطلق را با \mathcal{H} نشان می‌دهند.

$$\mathcal{H} = \frac{m^v}{m^a} = \frac{M_w^v \times P^v \times \frac{V}{RT}}{M_w^a \times P^a \times \frac{V}{RT}} = \frac{18 P^v}{29 P^a}$$

علائم v و a به ترتیب بیانگر هوا و بخار هستند.

رطوبت نسبی: عبارت است از نسبت فشار بخار آب به فشار اشباع بخار آب در آن دما. رطوبت نسبی را با (RH) نشان می‌دهند.

$$RH = \frac{P^v}{p^{sat}}$$

فرآیند اشباع آدیاباتیکی: هرگاه هوایی با رطوبت نسبی کم‌تر از صد در صد وارد یک محفظه عایق (آدیاباتیکی) حاوی یک حوضچه آب شود، آب تبخیر شده و با وارد شدن بخار به هوا رطوبت نسبی هوا افزایش می‌یابد. همزمان دمای آن کاهش می‌یابد و این روند تا جایی ادامه پیدا می‌کند که هوای خروجی از محفظه عایق به حالت اشباع کامل درآید. فرآیندی که در کولرهای آبی صورت می‌گیرد مثالی از فرآیند اشباع آدیاباتیکی می‌باشد.

دمای اشباع آدیاباتیکی: دمای هوای اشباع خروجی از محفظه عایق طی فرآیند اشباع آدیاباتیکی، دمای اشباع آدیاباتیکی نام دارد.

دمای حباب خشک (T_{Dry}): دمایی که به وسیله دماسنج اندازه‌گیری می‌شود، دمای حباب خشک نام دارد.

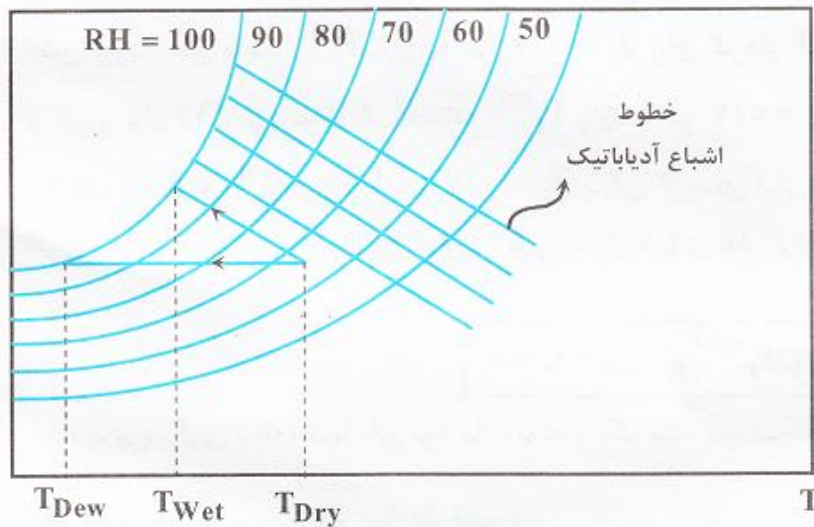
دمای حباب تر (T_{Wet}): دمای تعادلی ناپایدار بین توده بزرگی از هوا و یک دماسنج که حباب جیوه‌ای آن به وسیله یک تکه پارچه کاملاً خیس پوشانده شده است، دمای حباب تر نامیده می‌شود. دمای حباب تر همواره کوچک‌تر یا مساوی (در حالت رطوبت نسبی صد در صد) دمای حباب خشک می‌باشد.

دمای نقطه شبنم (T_{Dew}): دمای هوایی که در رطوبت مطلق ثابت و طی فرآیند سرمایش به حالت اشباع رسیده باشد، دمای نقطه شبنم نامیده می‌شود.

هرگاه هوا کاملاً اشباع باشد ($RH = 100\%$)، همه دماهای اشباع آدیاباتیکی، حباب خشک، حباب تر و نقطه شبنم با هم برابر می‌باشند.

در اغلب موارد دماهای اشباع آدیاباتیکی و حباب تر با هم برابرند. از طرفی هر چقدر رطوبت نسبی هوا کم‌تر باشد، اختلاف دماهای حباب خشک و حباب تر بیشتر می‌باشد.

نمودار رطوبت سنجی



شکل ۱۸: نمودار رطوبت سنجی

در محاسبات مربوط به گرمایش و تهویه مطبوع، پارامترهای همچون دمای خشک، دمای مرطوب، نقطه شبنم، رطوبت نسبی و ... مورد نیاز است. مهندسين با تشکیل نموداری که به آن نمودار رطوبت‌سنجی گفته می‌شود توان محاسبات پارامترهای مذکور را با داشتن دو پارامتر (در ارتفاع معین) میسر نموده‌اند. برای خواندن هر کدام از پارامترها، دو پارامتر در دسترس را از روی نمودار دنبال کرده و محل تلاقی آن دو در نظر گرفته می‌شود. نقطه تلاقی حالت مربوطه را نشان می‌دهد که از روی نمودار می‌توان سایر خواص آن را محاسبه نمود. اجزاء مختلف نمودار رطوبت‌سنجی در شکل ۱۸ نشان داده شده‌اند.