

حدود کاربرد معادلات حالت گازهای حقیقی

از:

رمضان وحیدی و مرتضی سهرابی
 مهندس شیمی و پتروشیمی استادپار انستیتو مهندسی شیمی و پتروشیمی
 (پلی تکنیک تهران) (پلی تکنیک تهران)

چکیده:

در این مقاله حدود صحت دو معادله حالت در محاسبه $p-v-T$ گازهای حقیقی در نواحی اشباع و Superheat مورد بررسی قرار میگیرد. نتایج حاصل نشان میدهد که معادلات مزبور با ثابت های موجود در فواصل محدودی از درجه حرارت و فشار صادق میباشند. تا بحال ده ها معادله حالت برای محاسبه تغییرات $p-v-T$ گازهای حقیقی پیشنهاد گردیده که برخی از آنها تنها جنبه تاریخی دارند مانند معادله (۱۸۷۳) van der Waals و یا معادله (۱۸۹۹) Dieterici. عدای بعلت پیچیدگی شکل معادله و داشتن ثابت های متعدد مورد استفاده چندانی واقع نمیشوند، مثل معادله (۱۹۰۰) Martin Hou. معادلاتی که تا بحال بیش از سایرین بکار گرفته شده اند با استثنای معادله با ضرائب virial، سه معادله: Beattie - Bridgeman، Benedict - Webb - Rubin و Redlich - Kwong هستند که از معادله اخیر بیشتر در محاسبات تعادل بین فازهای مایع و بخار در سیستمهای چند گانه استفاده گردیده است.

این معادلات بصورت زیر میباشند:

۱ - Beattie - Bridgeman (B.B.):

$$P = \frac{RT(1-\epsilon)}{v^2} (v+B) - \frac{A}{v^2}$$

$$A = A_0(1 - a/v)$$

$$B = B_0(1 - b/v)$$

$$\epsilon = C/vT^3$$

۲ - Benedict - Webb - Rudin (B.W.R.):

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RTB_0 - A_0 - C_0/T^2}{v^2} + \frac{RTb - a}{v^3} + \frac{aa}{v^6} + \frac{C}{v^3T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) e^{-\gamma/v^2}$$

که:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)T^{1/2}} \quad \text{Redlich - Kwong} \quad - 3$$

ثابت‌های دو معادله (B. B.) و (B. W. R.) برای تعدادی از گازهای حقیقی در جداول ترمودینامیکی داده شده‌اند. بمنظور بررسی حدود صحت و کاربرد معادلات اخیر در محاسبه $p-v-T$ گازها، مطالعاتی انجام گردید که نتایج آن ذیلا ارائه میشود:

با استفاده از کامپیوتر ملی تکنیک تهران (IBM 370/115) و درست داشتن ثابت‌های معادلات اخیر، مقادیر $p-v-T$ تعدادی از گازها در نواحی Superheat و اشباع محاسبه گردیده و با نتایج تجربی مطابقت داده شده‌اند. باین ترتیب حدود کاربرد این معادلات بدست آمده است.

این نتایج از نظر طراحی دستگاه‌های مهندسی و محاسبات شیمی فیزیکی و ترمودینامیکی حائز

اهمیت می‌باشد.

گاز I هلیوم:

جدول (۱)

معادله حالت	ضرائب ثابت معادله حالت	حدود صدق معادله حالت		تذکر
		اشباع	Super heat	
B. B.	$A_0=0.0216; a=0.05984$ $B_0=0.01400; b=0.0$ $C=40$	در $T \leq 3.17^{\circ}k$ صادق است	$\begin{cases} 114 < P < 227 \text{Bar} \\ T \geq 727^{\circ}k \end{cases}$ $\begin{cases} P \leq 58 \text{Bar} \\ \text{در هر دمائی صادق است} \end{cases}$	$P_C = 2.23 \text{Bar}$ $T_C = 5.3^{\circ}k$
B. W. R.	$A_0=0.040961$ $B_0=0.023660$ $C_0=-0.162269$ $a=-0.0005733$ $b=-0.000000197$ $c=-0.0055209$ $\alpha=-0.000007267$ $\gamma=0.00077942$	در $T < 316^{\circ}k$ صادق است	$\begin{cases} 205 > P > 164 \text{Bar} \\ T > 1000^{\circ}k \end{cases}$ $\begin{cases} 164 > P > 123 \text{Bar} \\ T > 450 \end{cases}$ $\begin{cases} P < 120 \text{Bar} \\ \text{در هر دمائی صادق است} \end{cases}$	حدود صدق معادله B. W. R. بهتر از B. B. می‌باشد.

اعداد تجربی و محاسبه شده در شکل‌های ۱ و ۲ و ۳ و ۴ داده شده‌اند. با استفاده از این نتایج

جدول (۱) تهیه گردیده است. (۱: اعداد تجربی، ۲: محاسبه شده).

گاز II ازت:

اعداد تجربی و محاسبه شده در شکل‌های ۵ و ۶ و ۷ و ۸ مشخص شده‌اند و براساس آنها جدول

(۲) بدست آمده است.

جدول (۲)

معادله حالت	ضرائب ثابت معادله حالت	حدود صدق معادله حالت		تذکر
		اشباع	Super heat	
B. B.	$A_o = 1.3445; a = 0.02617$ $B_o = 0.05046$ $b = -0.00691$ $c = 0.0504 \times 10^4$	در فشارهای کمتر از 25 اتمسفر صادق است	$P \leq 40 \text{ Bar}$ در هر دمایی صادق است	$P_C = 35.0 \text{ Bar}$ $T_C = 126.2$
B.W.R.	$A_o = 1.05364$ $B_o = 0.04074$ $C_o = 8059.00$ $a = 0.02510$ $b = 0.00232$ $c = 728.409$ $\alpha = 0.000127$ $\gamma = 0.005299$	در فشارهای کمتر از 10 اتمسفر صادق می باشد	$70 \text{ Bar} < 40 \leq 134 \text{ Bar}$ $T \geq 7^\circ \text{C}$ $30 < P \leq 65 \text{ Bar}$ $T > -110^\circ \text{C}$ $P < 20 \text{ Bar}$ در هر دمایی صادق است	حدود صدق معادله کمتر از معادله B. B. می باشد.

گاز III اکسیژن:

اعداد تجربی و محاسبه شده مربوط باین گاز در شکل های ۹ و ۱۰ و ۱۱ و ۱۲ و جدول (۳) داده شده است.

جدول (۳)

معادله حالت	ضرائب ثابت معادله حالت	حدود صدق معادله حالت		تذکر
		اشباع	Super heat	
B. B.	$A_o = 1.4911; a = 0.02562$ $B_o = 0.04624$ $b = 0.004208$ $c = 4.80 \times 10^4$	در فشارهای کمتر از 20 اتمسفر همواره صادق است	در فشارهای کمتر از 5 اتمسفر صادق می باشد	اتمسفر $P_C = 50.1$ $T_C = 154.8^\circ \text{K}$
B.W.R.	$A_o = 0.95085$ $B_o = 0.00000035$ $C_o = 32643.589843$ $a = 0.16268992$ $b = 0.003588347$ $c = 12827.371093$ $\alpha = -3.92705822$ $\gamma = 0.03009999$	در دماهای کمتر از 140°K صادق می باشد	در فشارهای بسیار پائین یعنی $P < 1$ اتمسفر صادق می باشد	

گاز IV آمونیاک :

در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ و ۱۵ و ۱۶ و جدول شماره (۴) نتایج مربوط به گاز آمونیاک ارائه

گردیده است.

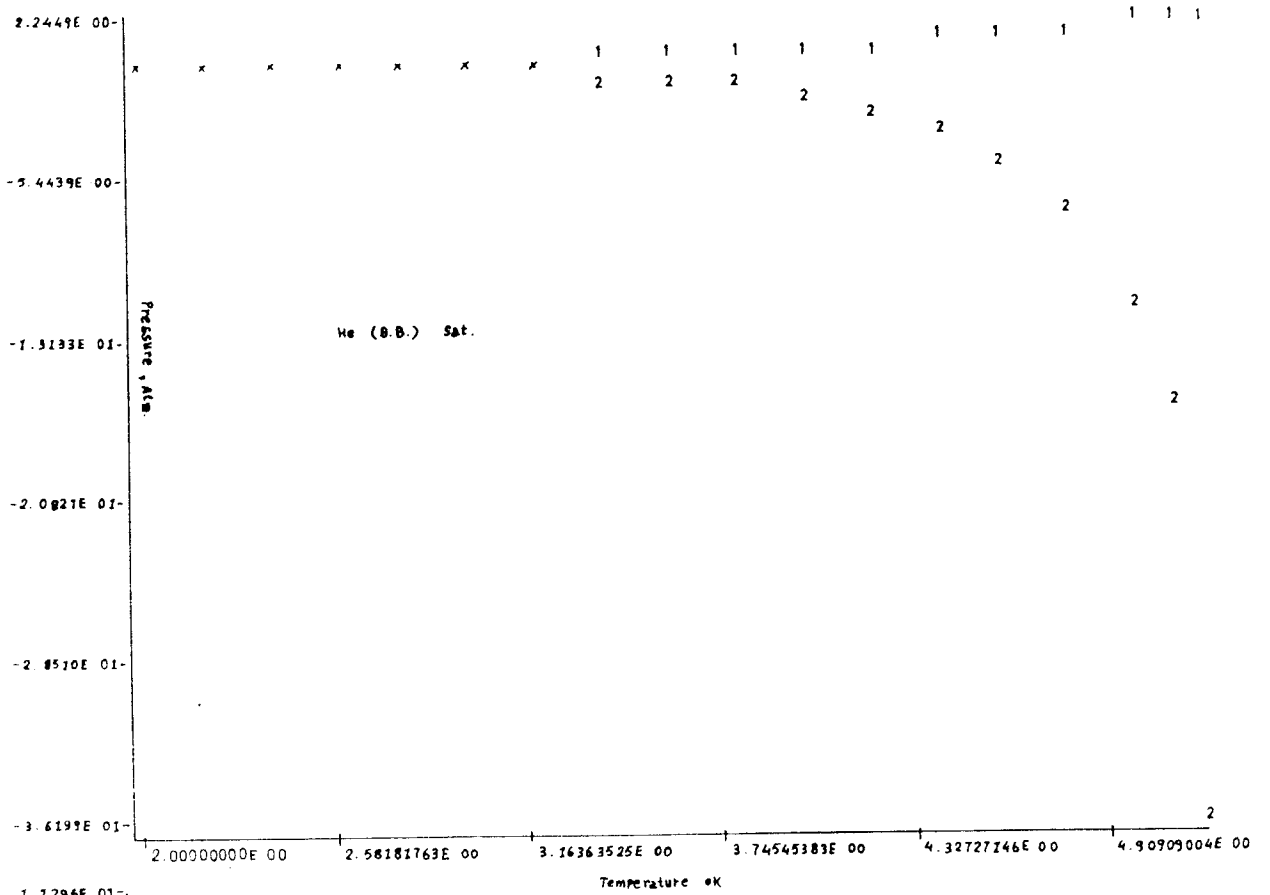
جدول (۴)

معادله‌های حالت	ضرایب ثابت معادله حالت	حدود صدق معادله حالت		تذکر
		اشباع	Super heat	
B. B.	$A_o = 2.3930, a = 0.17031$ $B_o = 0.03415$ $b = 0.19112$ $c = 476.87 \times 10^4$	در $P < 2.5$ آتمسفر صادق است	در شرایط بکار رفته یعنی: $6.8 < P < 20$ آتمسفر و $26 < T < 168^{\circ}k$ کاملاً صادق می‌باشد	صدق معادله B. B. خیلی بهتر از BWR می‌باشد.
B. W. R	$A_o = 3.789281845$ $B_o = 0.051641207$ $C_o = 178570.8750$ $a = 0.103540242$ $b = 0.000719585$ $c = 157.532974$ $\alpha = 0.000004652$ $\gamma = 0.01980515$	بطوریکه از شکل ۱۴ ب دیده میشود فقط در آتمسفر $7.5 < P < 9.5$ صادق می‌باشد	در شرایط بکار رفته یعنی $6.8 < P < 21$ آتمسفر و $26 < T < 168^{\circ}k$ صادق نیست	آتمسفر $P_C = 111.3$ $T_C = 405.5^{\circ}k$

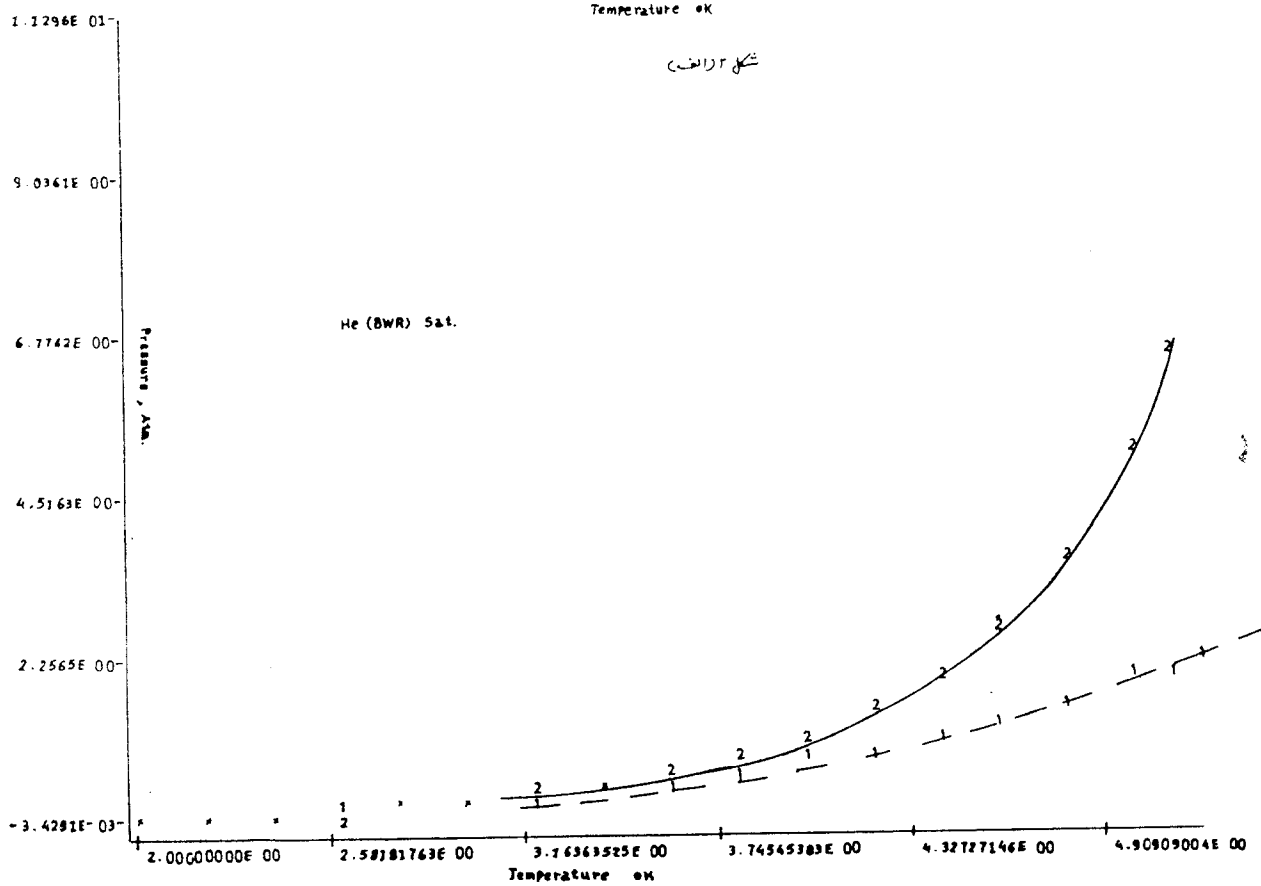
بعنوان نمونه برنامه کامپیوتر محاسبات مربوط به گاز هلیوم (معادله B. W. R) داده میشود.

منابع

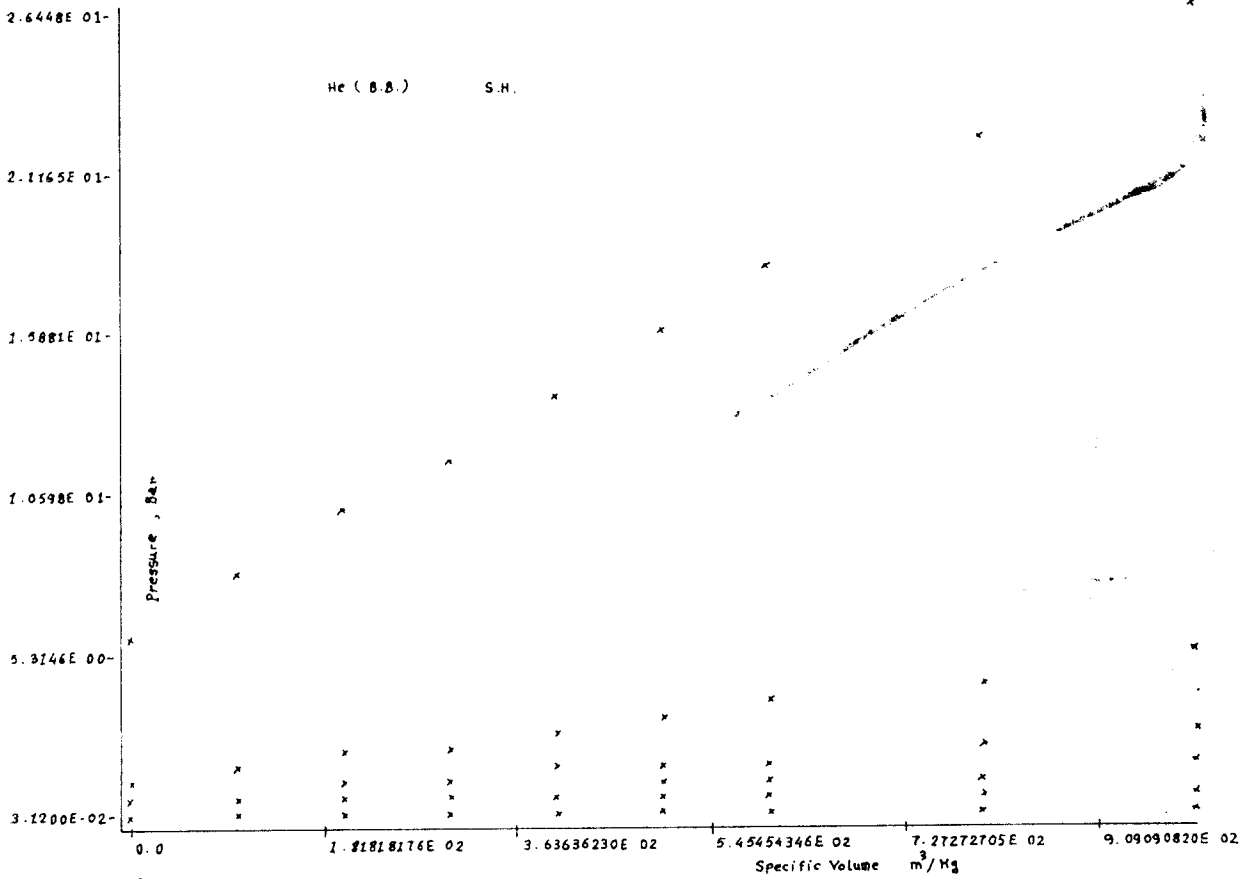
- 1—J. Sheng Hsinch ; Principles of Thermodynamics , Mc Graw - Hill Book Co , N. Y. , 1975.
- 2—J. H. Perry, Chemical Engineering Handbook , 5th Edition , McGraw - Hill Book Company , N. Y. , 1973.
- 3—G. J. Van Wylen & R. E. Sonntag . Fundamentals of Classical Thermodynamics John Wiley & Sons Inc. N.Y. , 1968.
- 4—W. C. Reynolds & H. C. Perkins , Engineering Thermodynamics , Mc Graw - Hill Book Company , N. Y. , 1970.



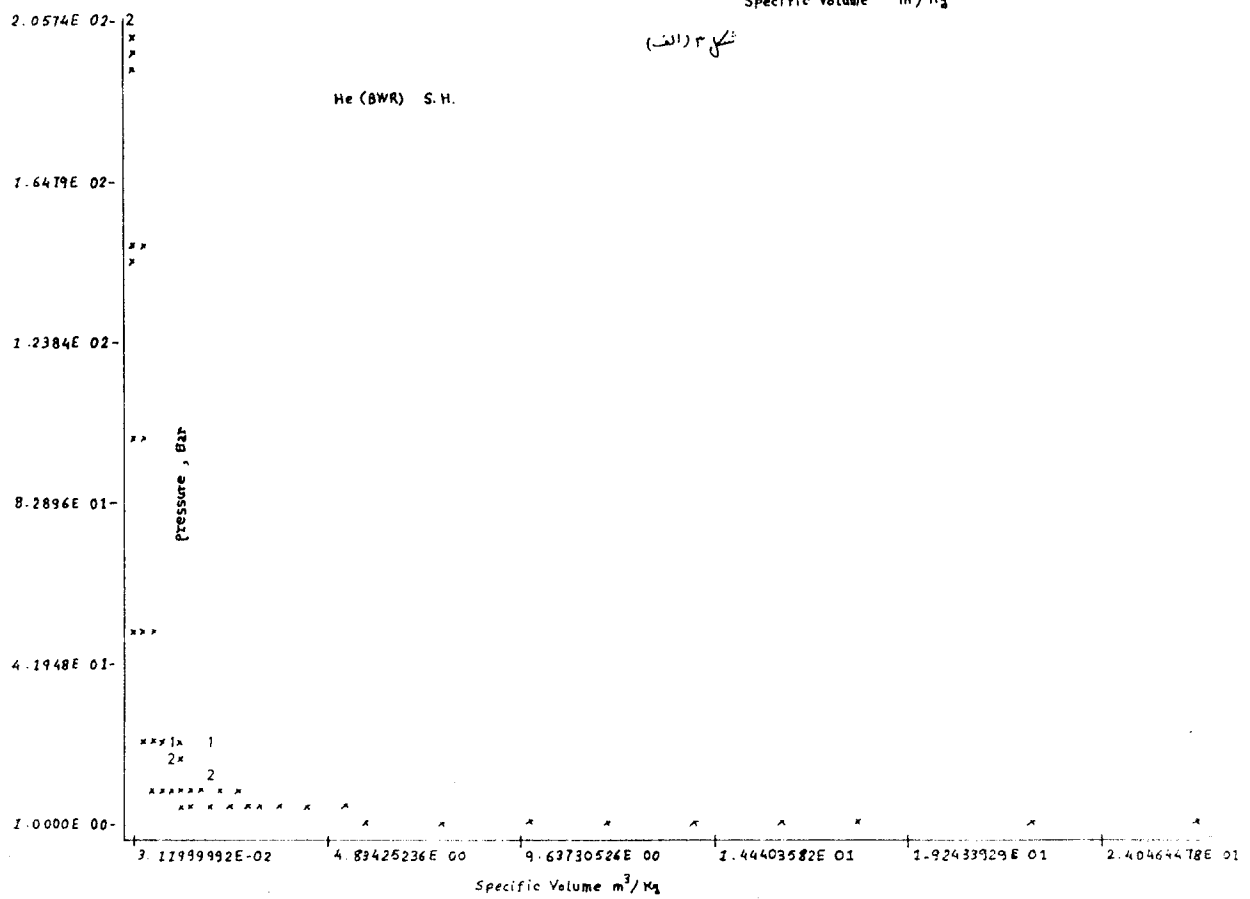
شکل ۲ (الف)



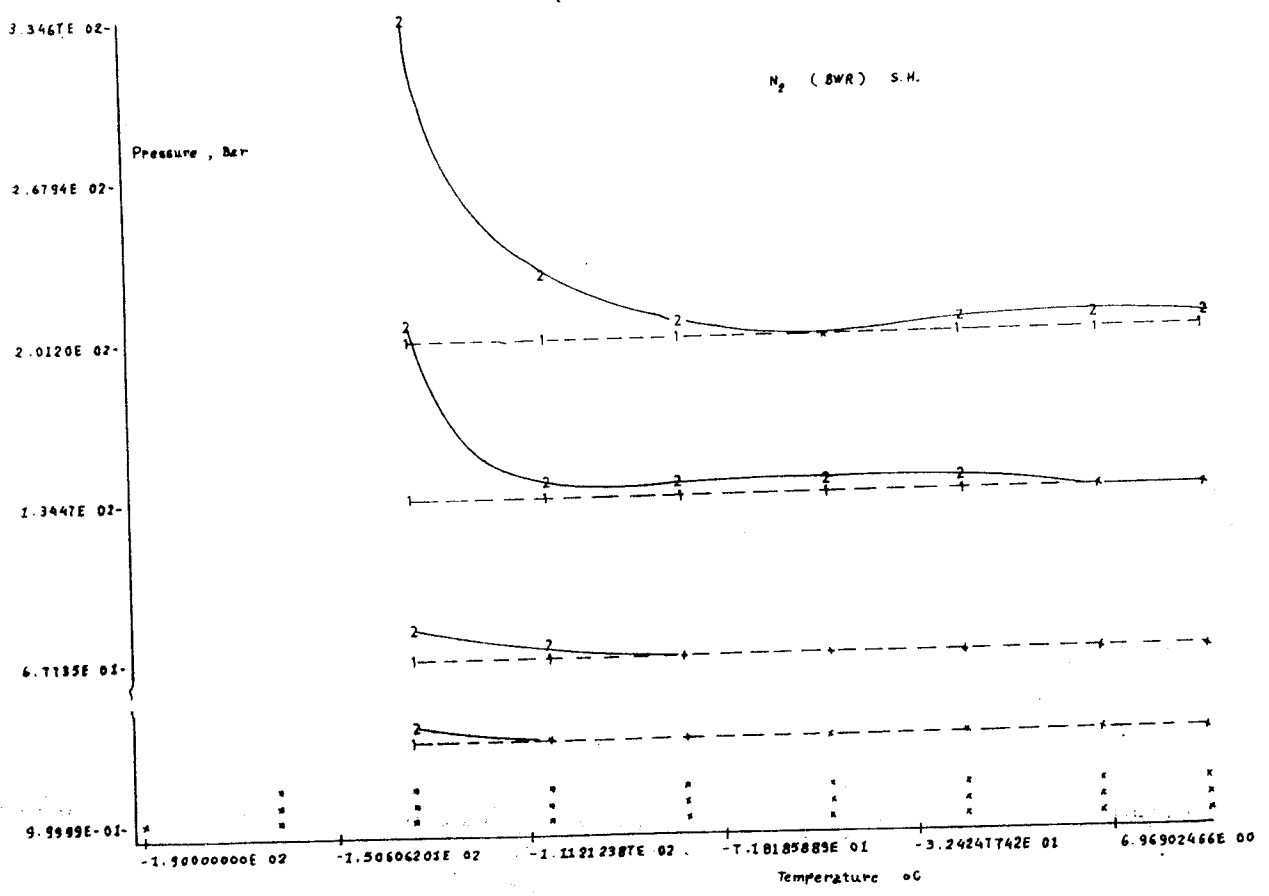
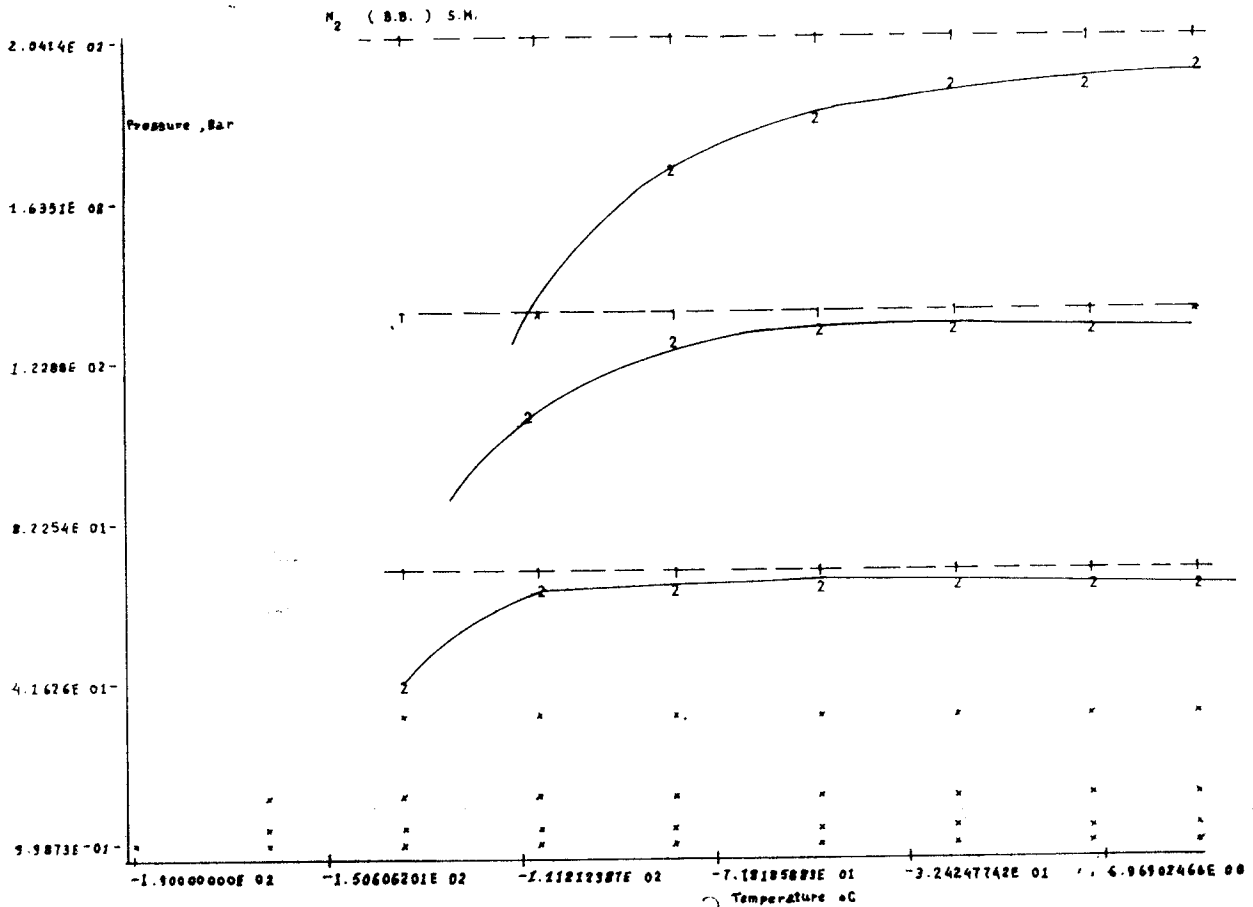
شکل ۲ (ب)

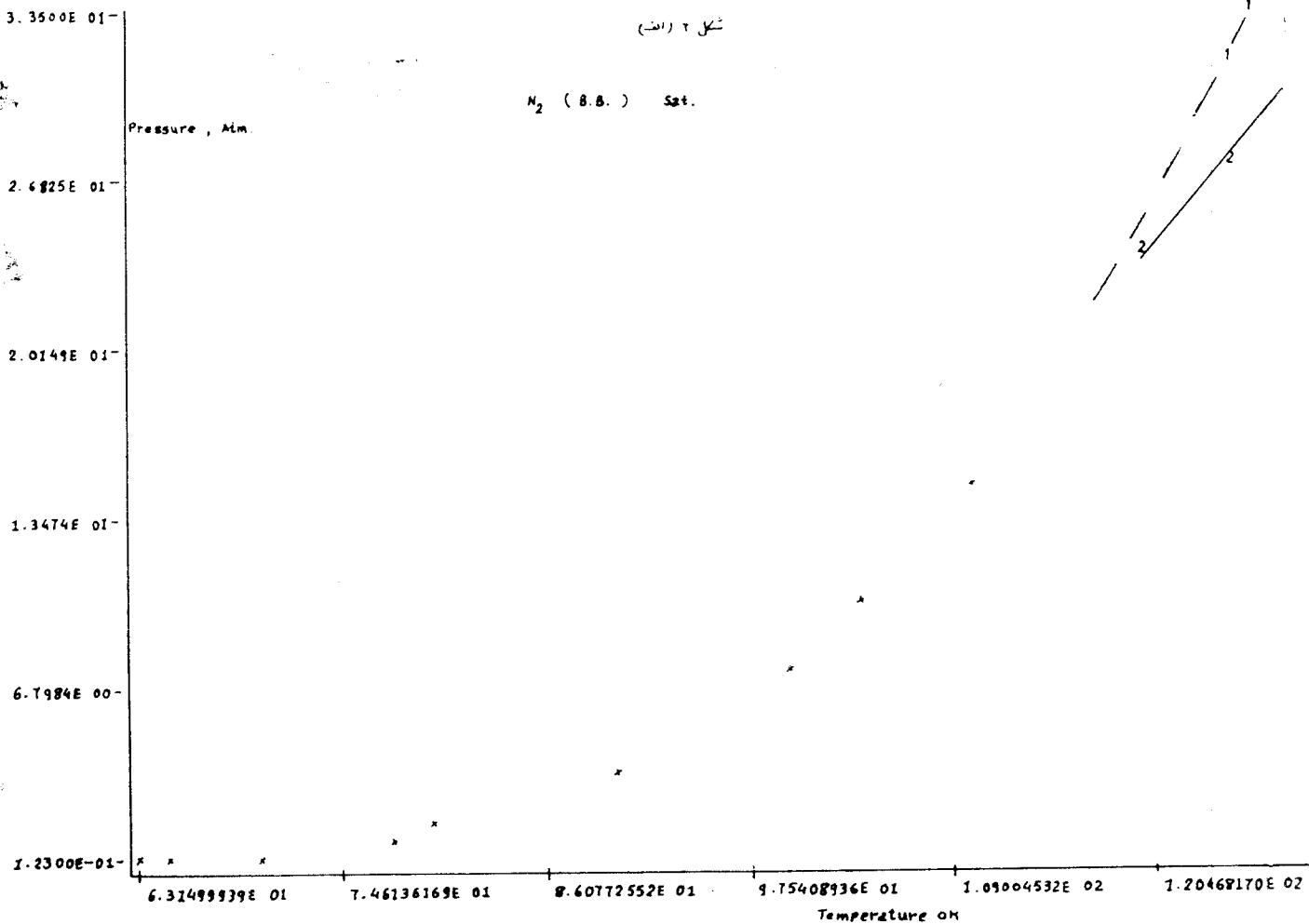
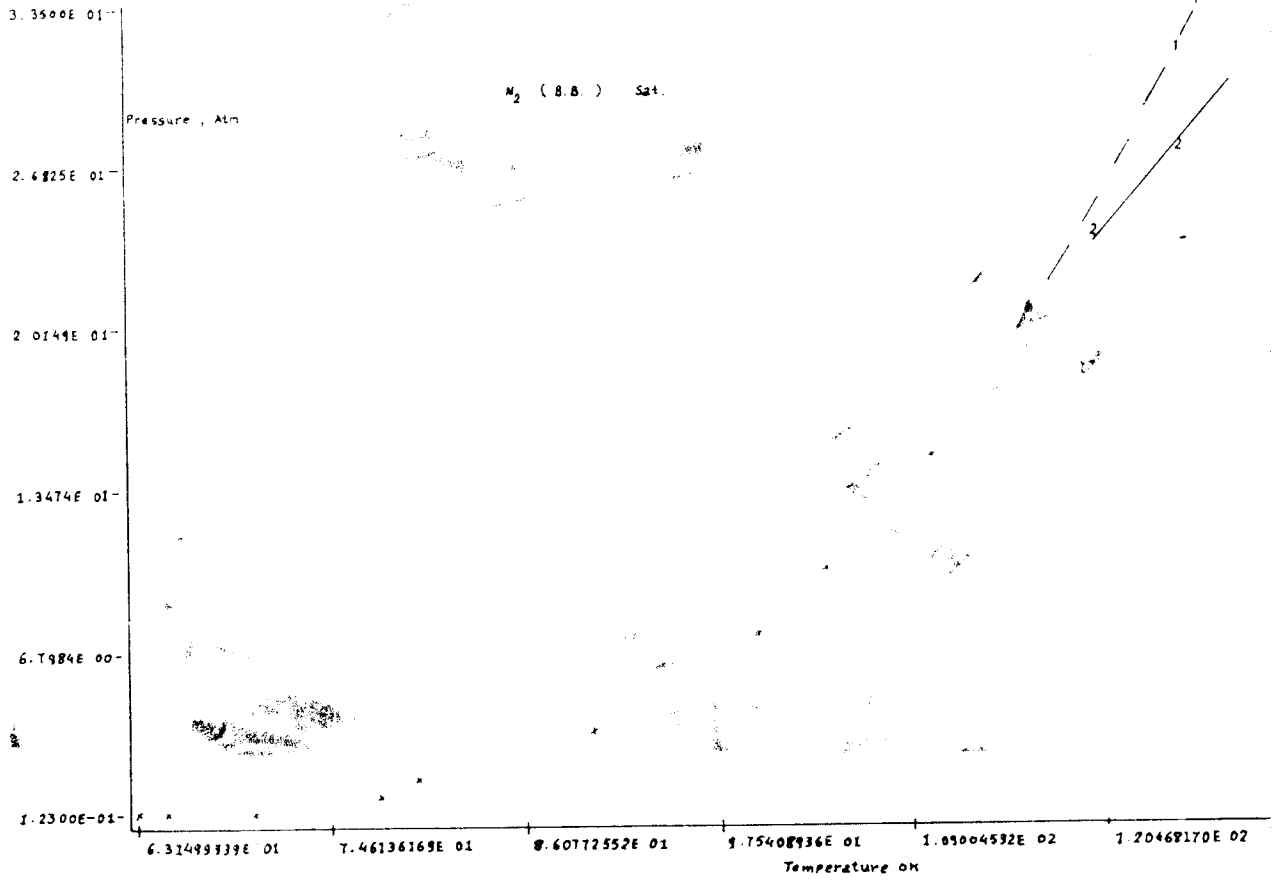


شکل ۳ (الف)

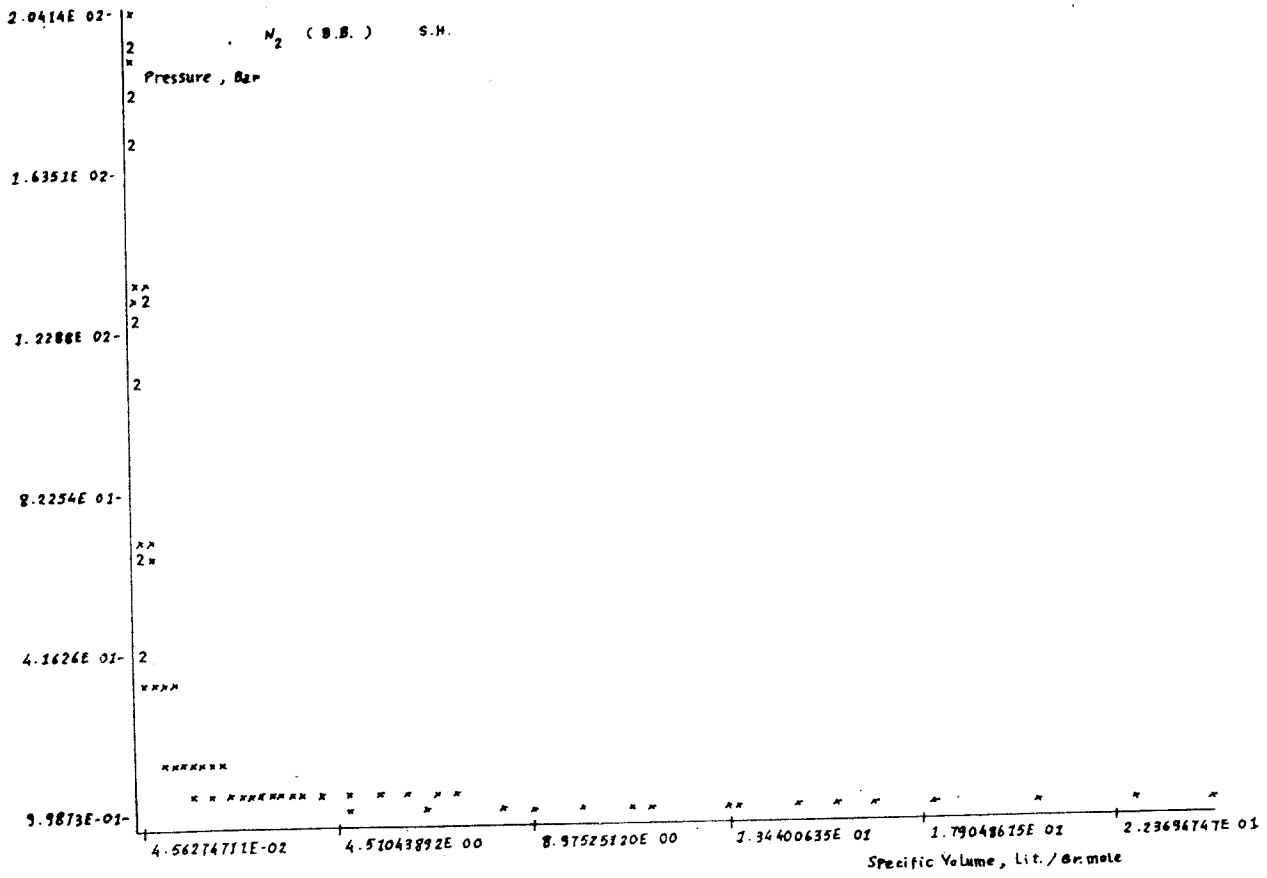


شکل ۳ (ب)

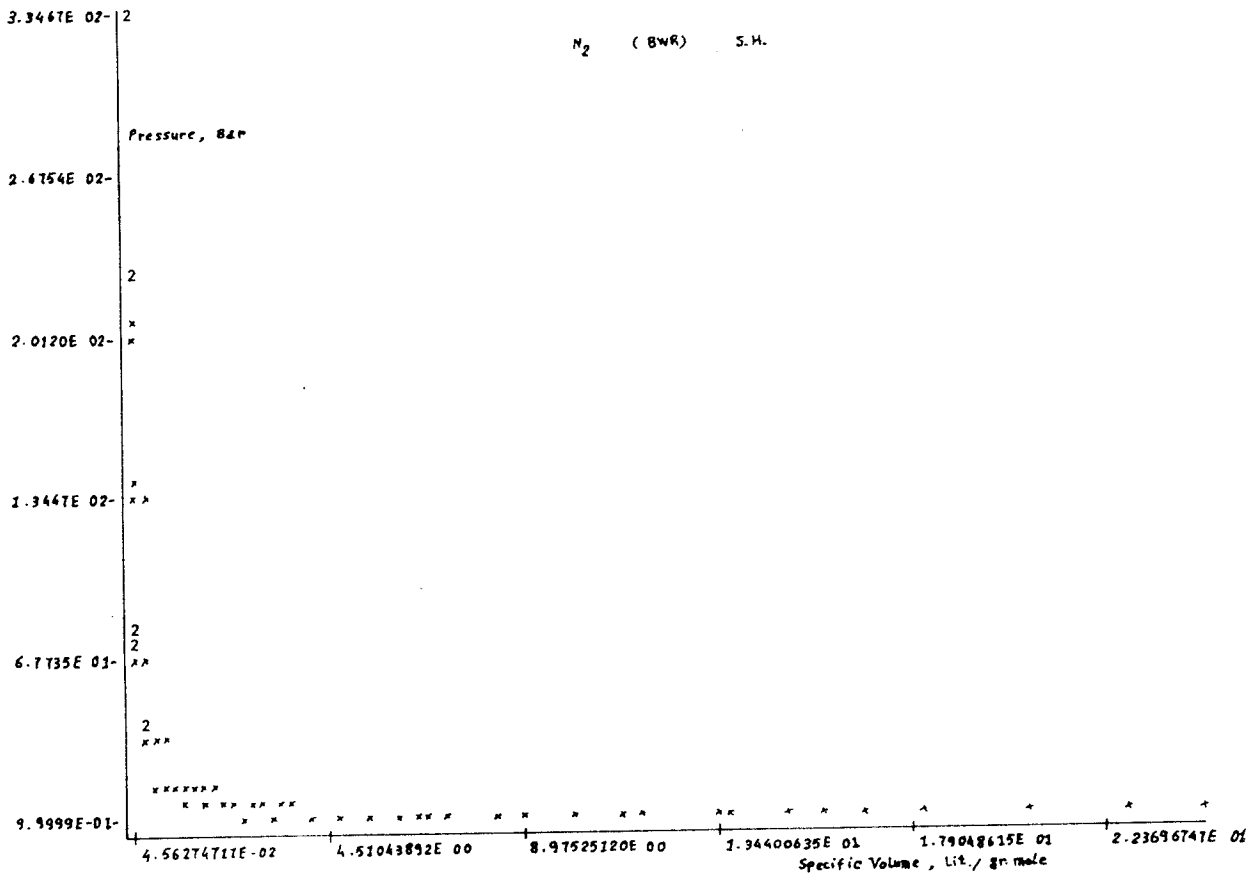




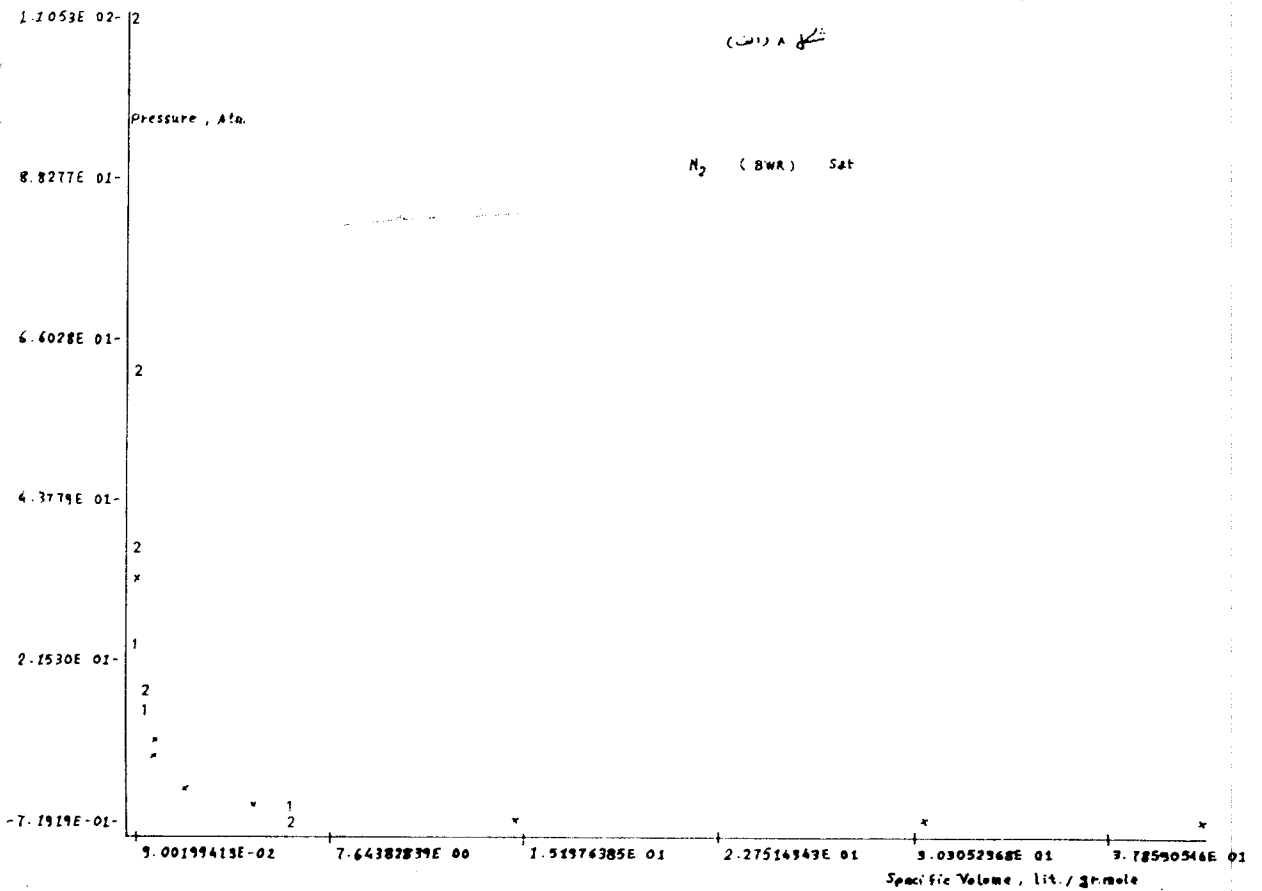
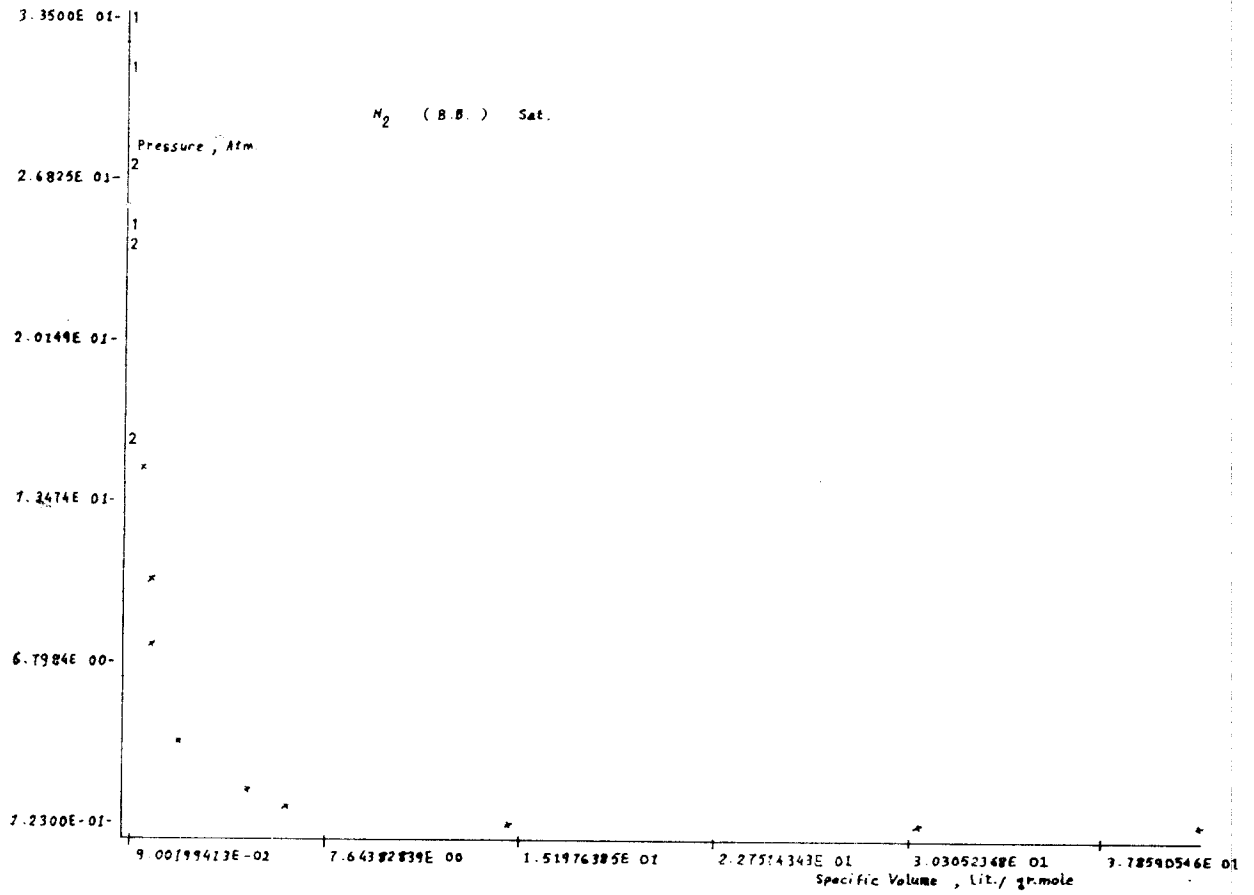
شكل ٦ (الف)

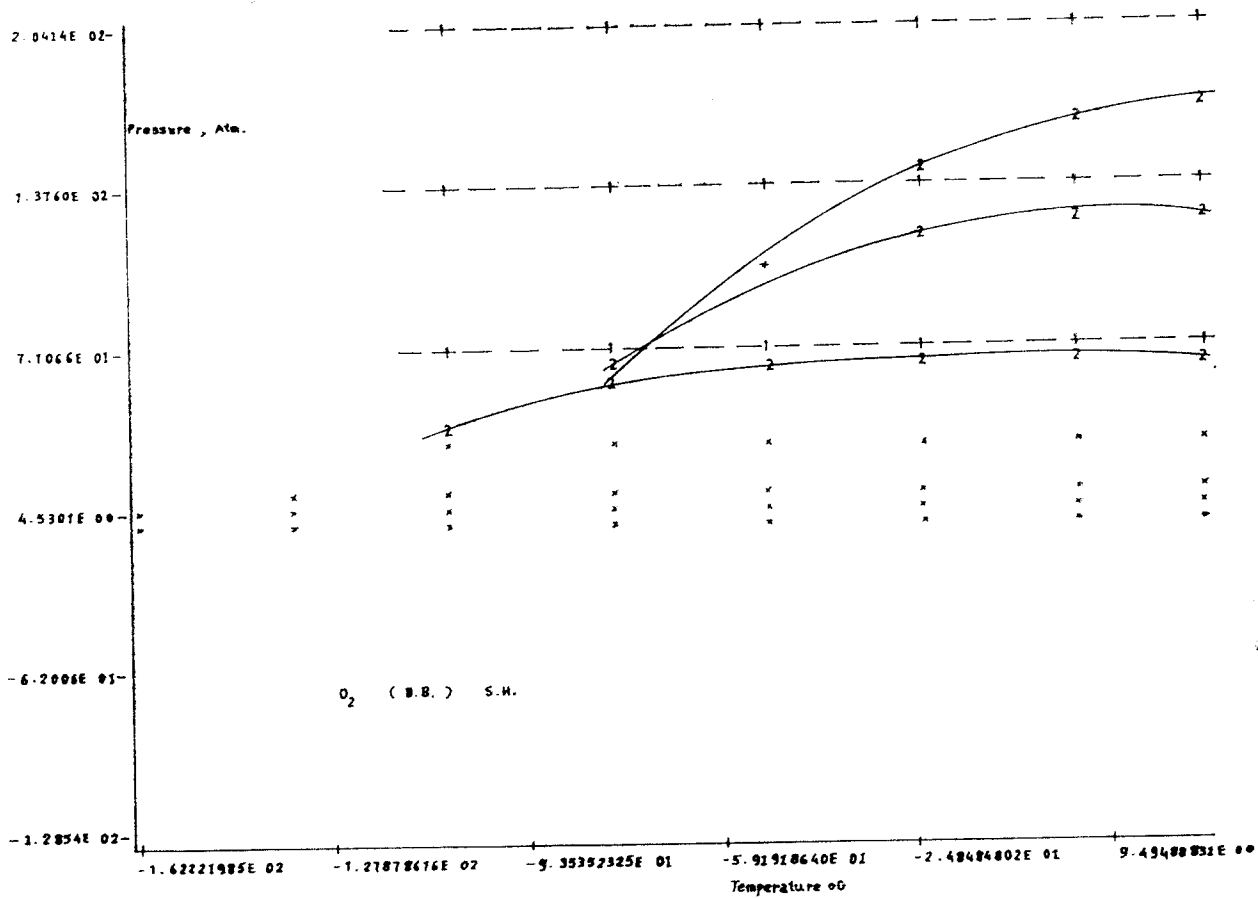


شکل ۷ (الف)

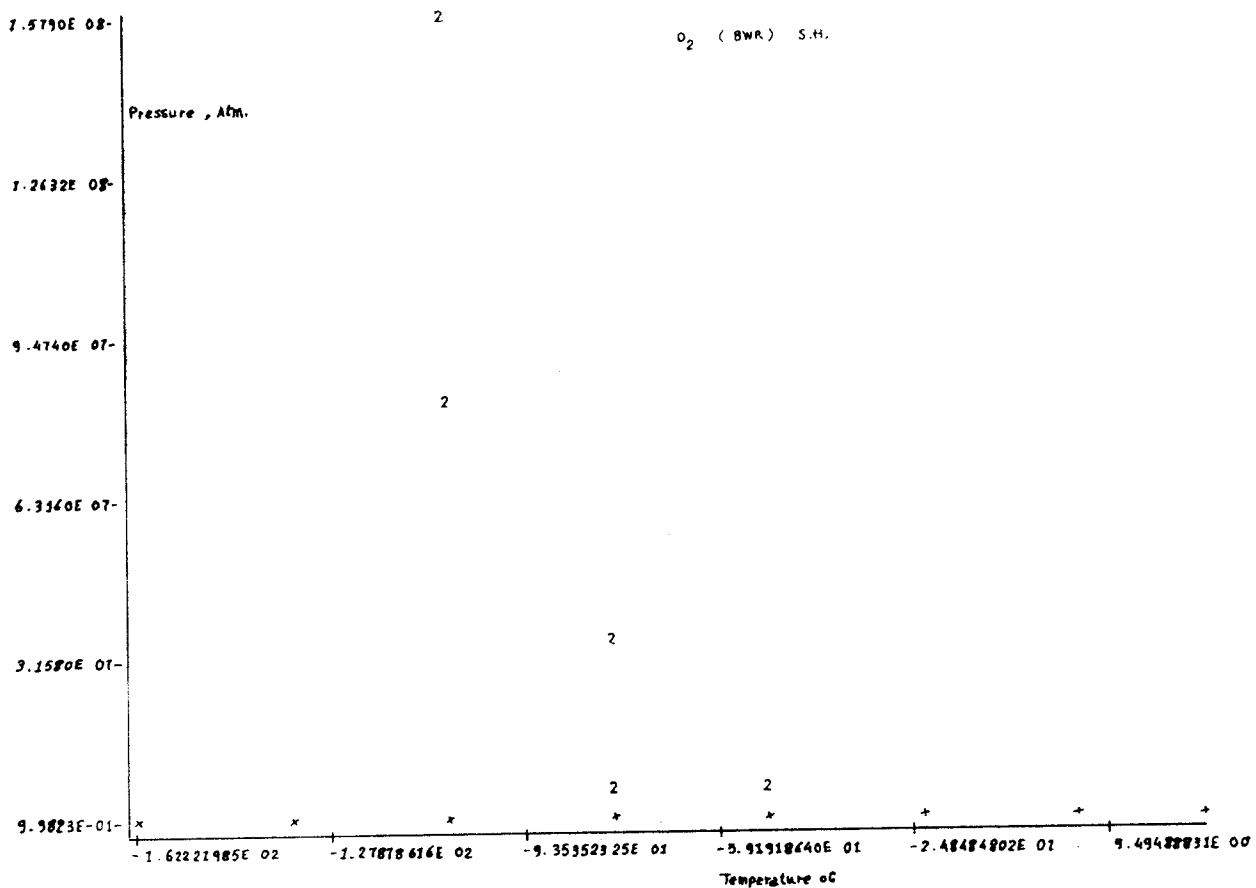


شکل ۷ (ب)

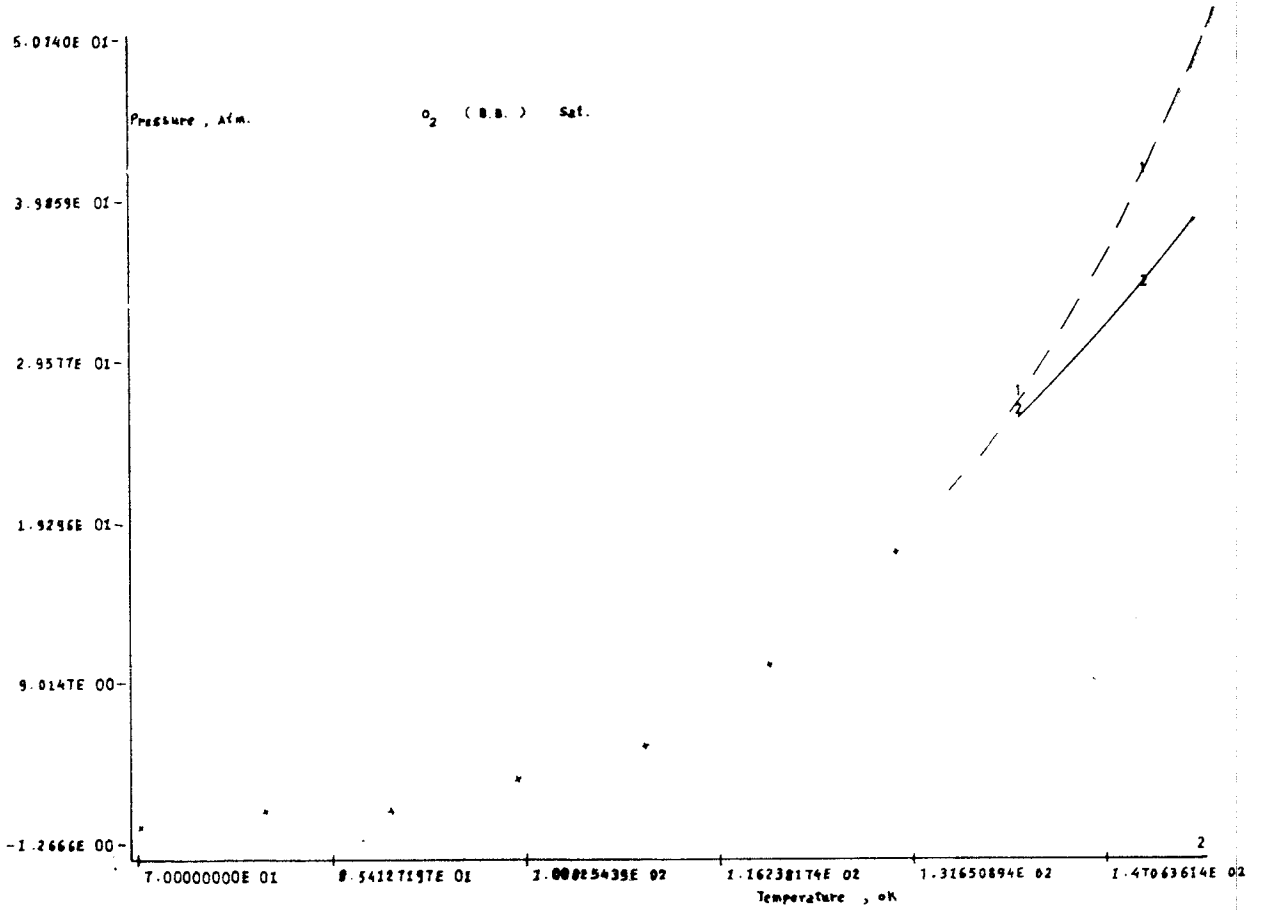




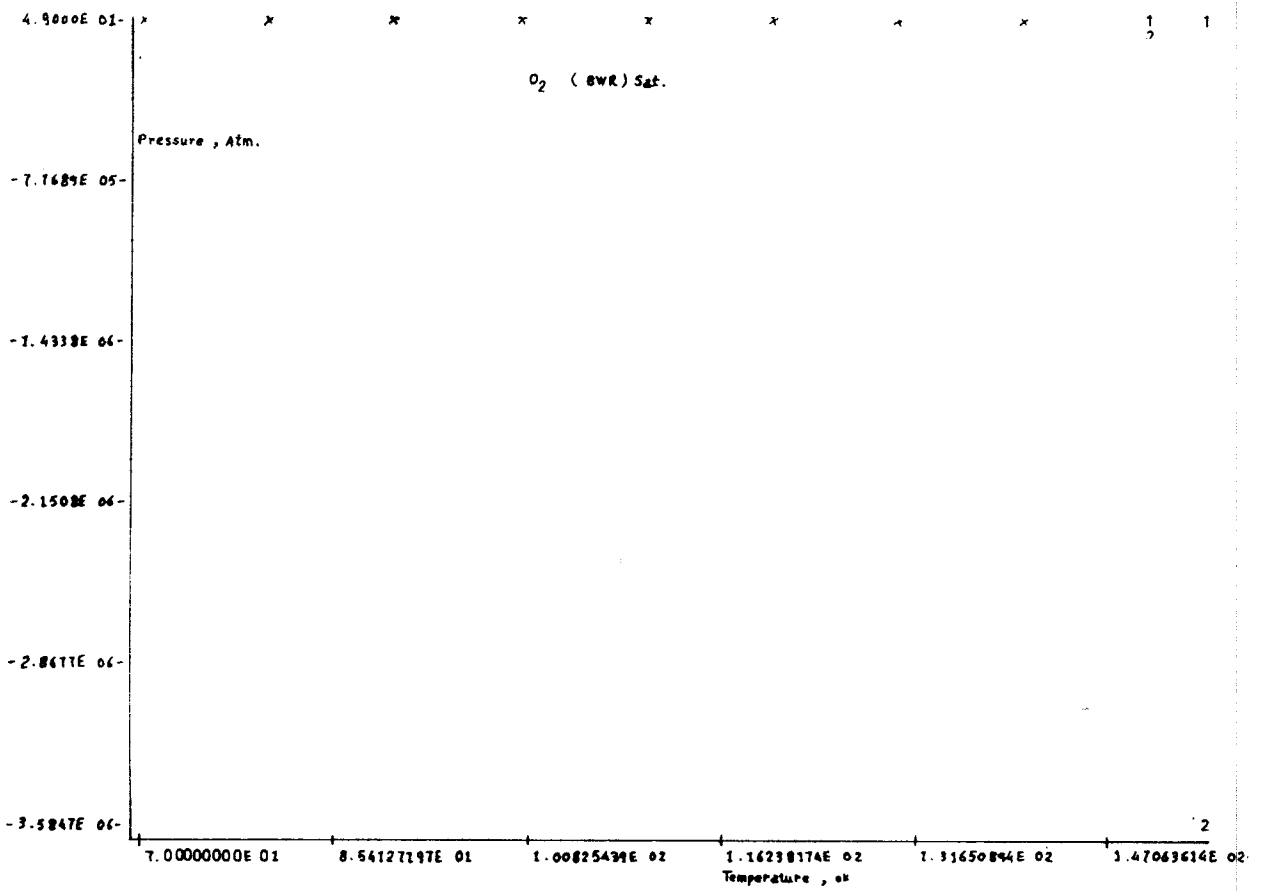
شكل ٩ (الف)



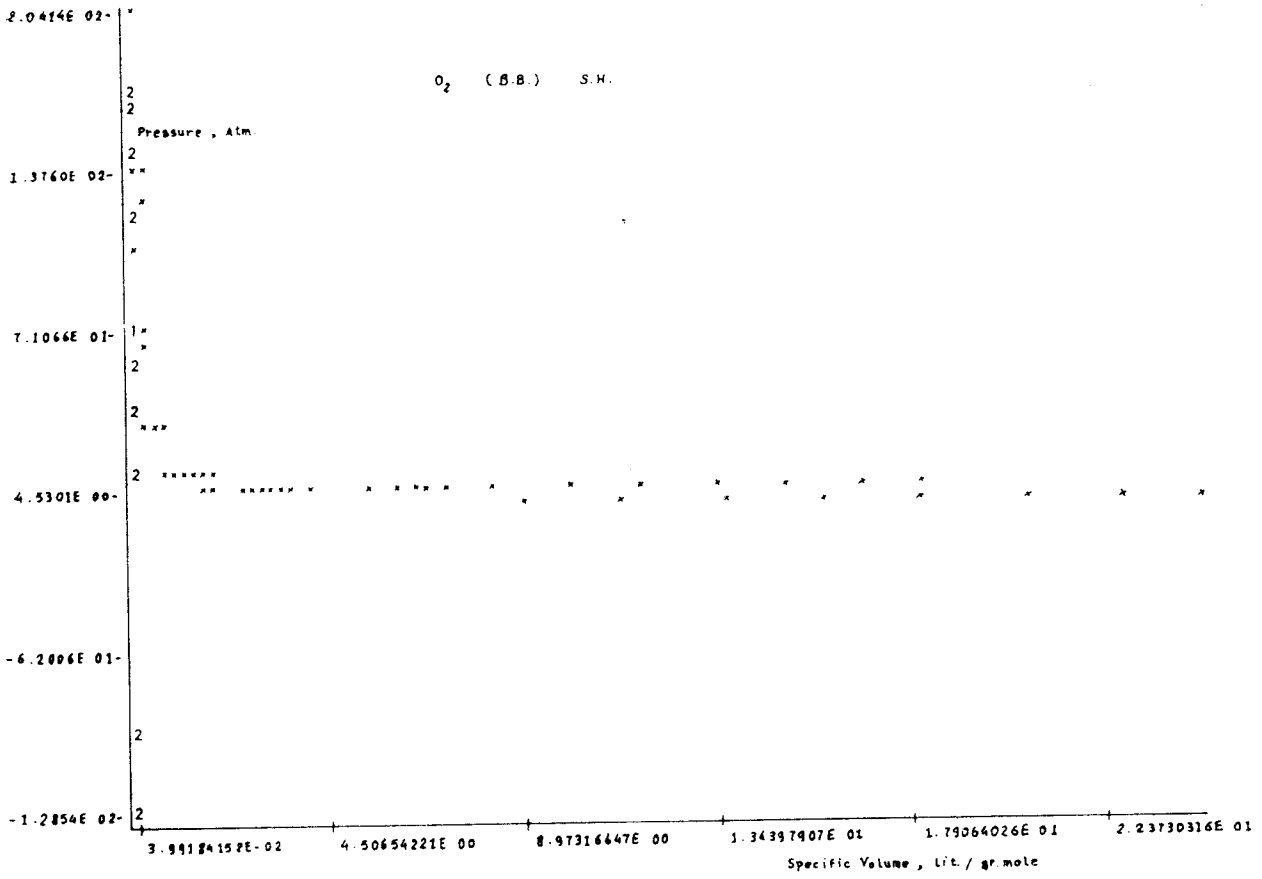
شكل ٩ (ب)



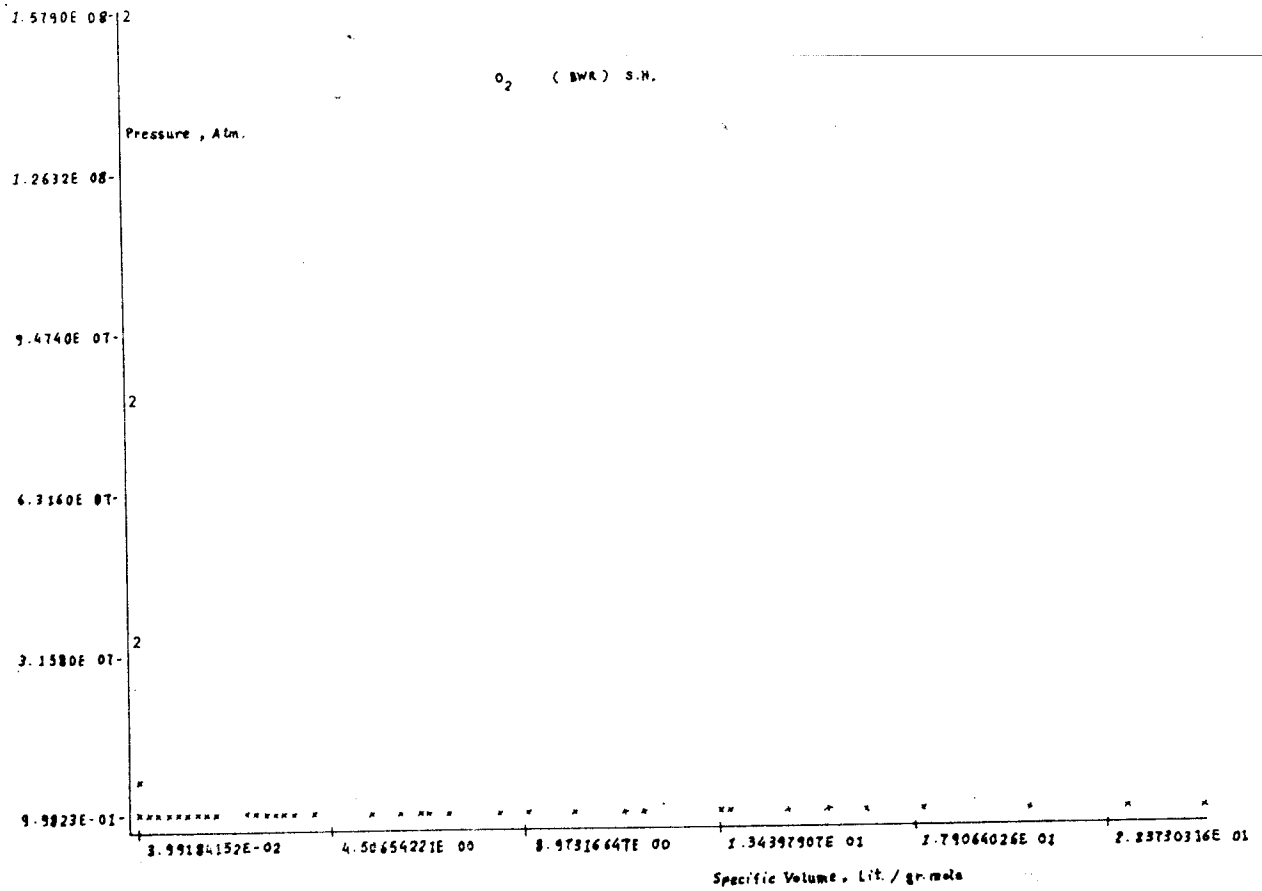
شكل ١٠ (الف)



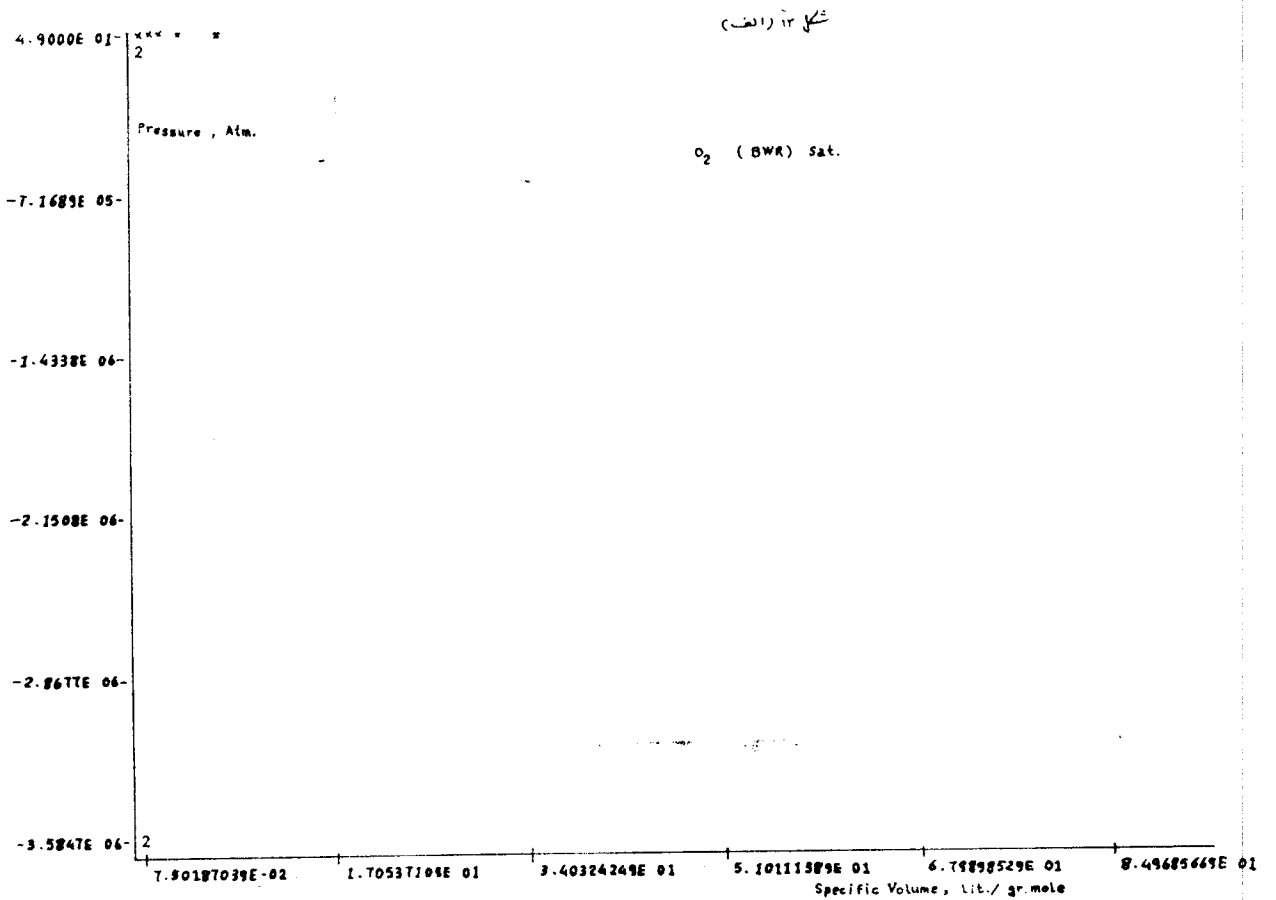
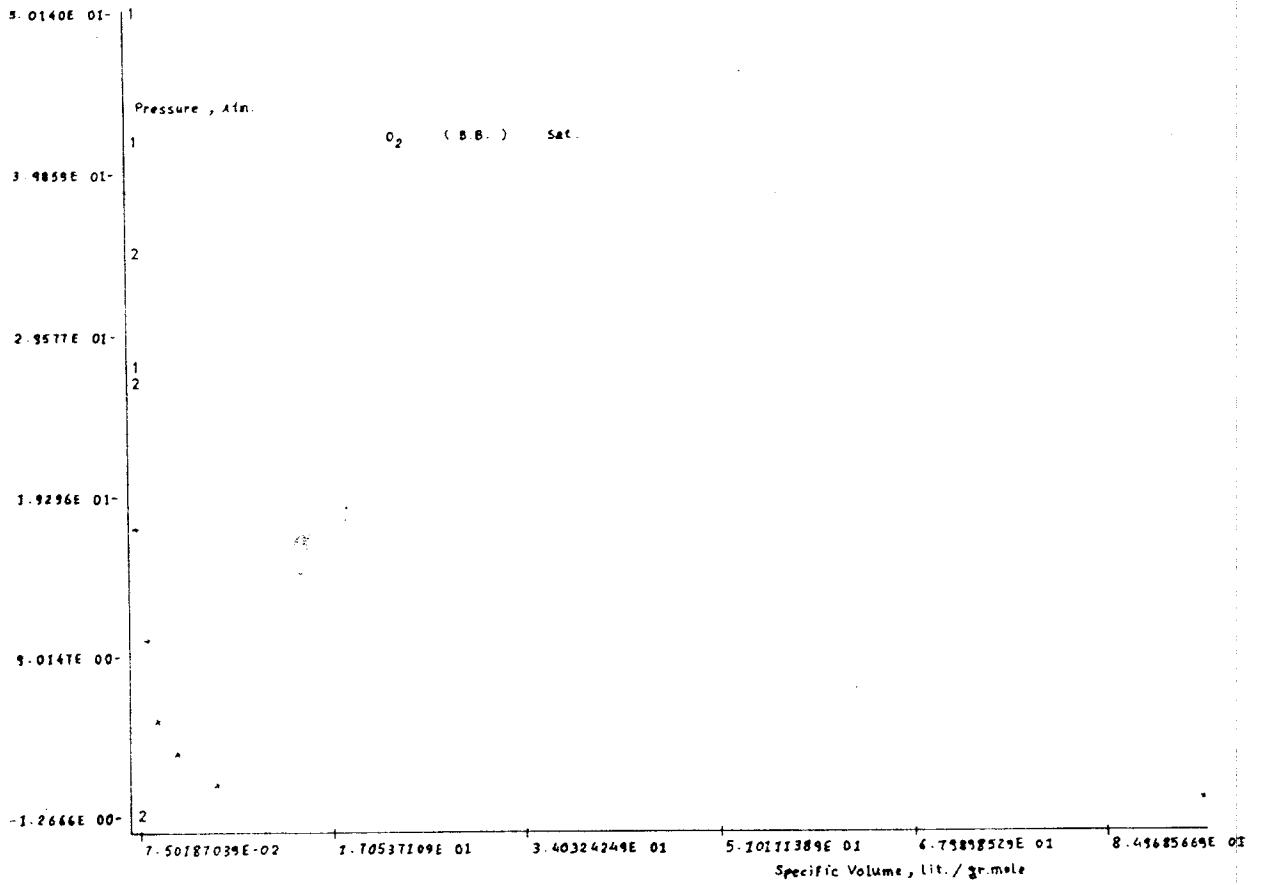
شكل ١٠ (ب)



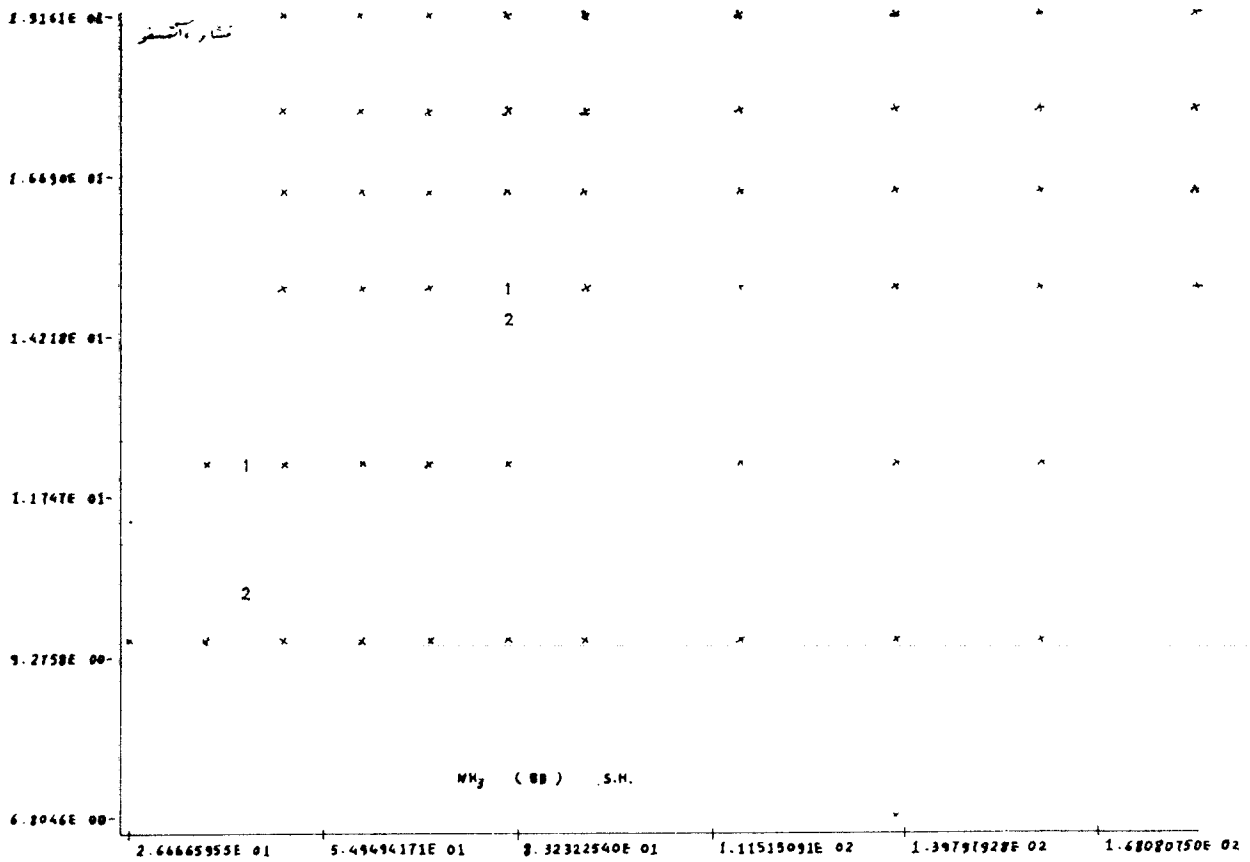
شکل ۱۱ (الف)



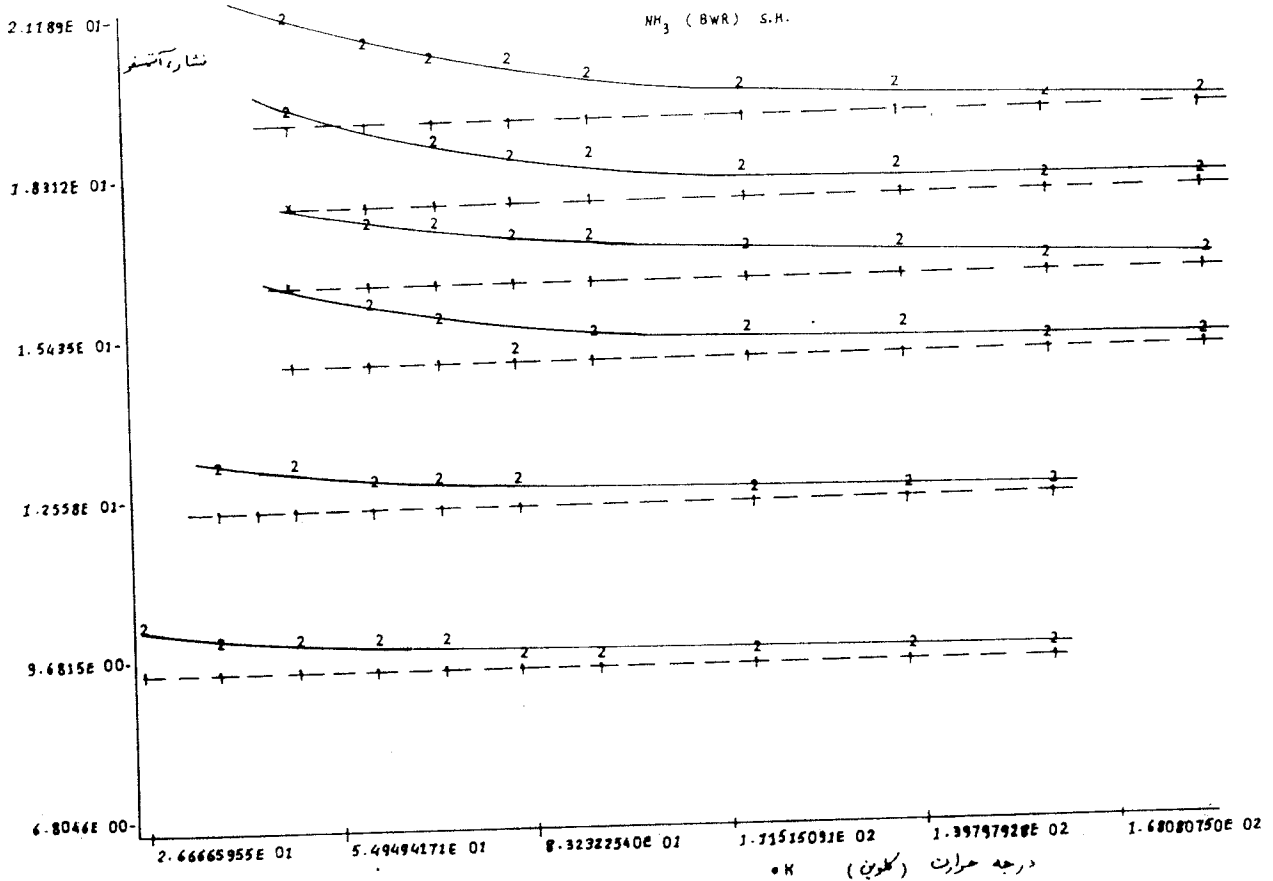
شکل ۱۱ (ب)



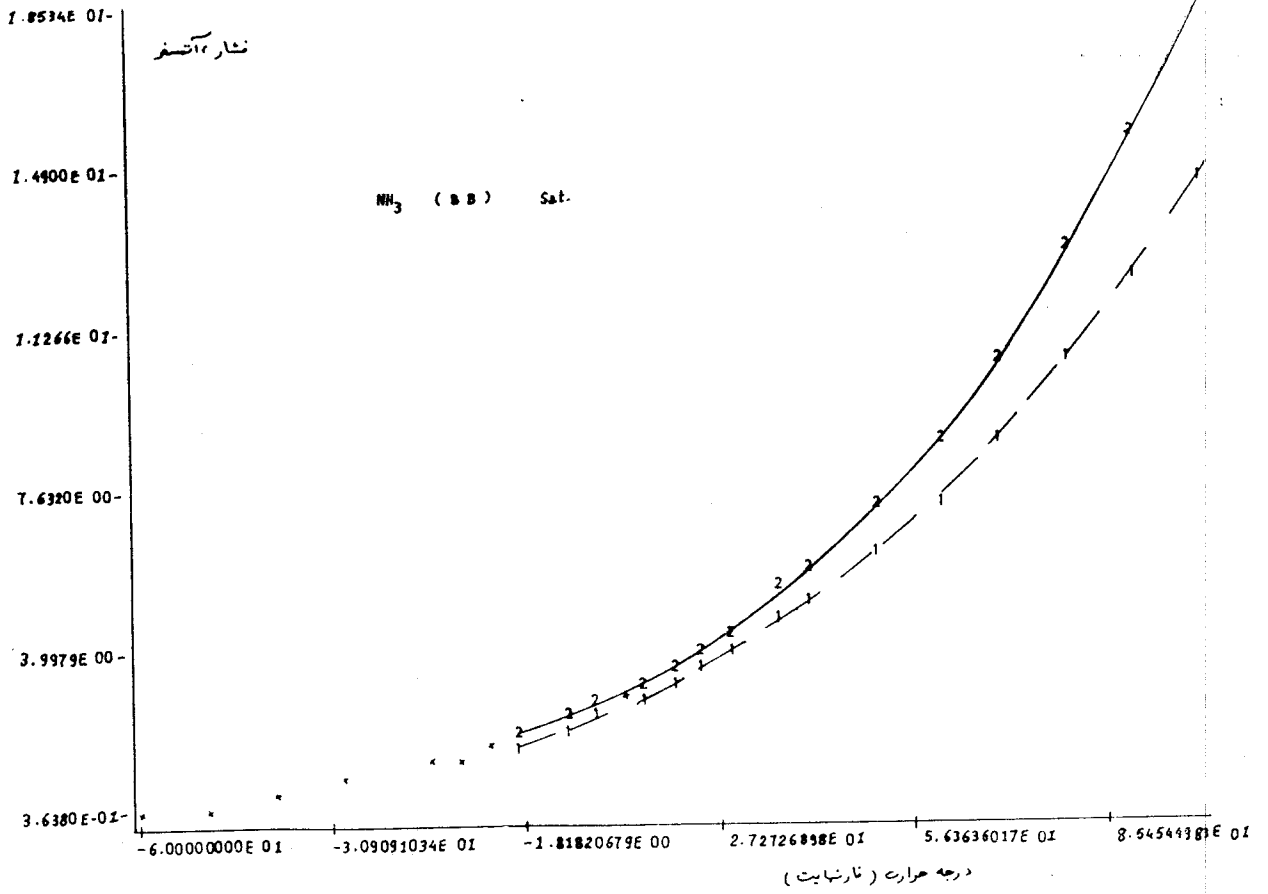
شکل ۱۲ (ب)



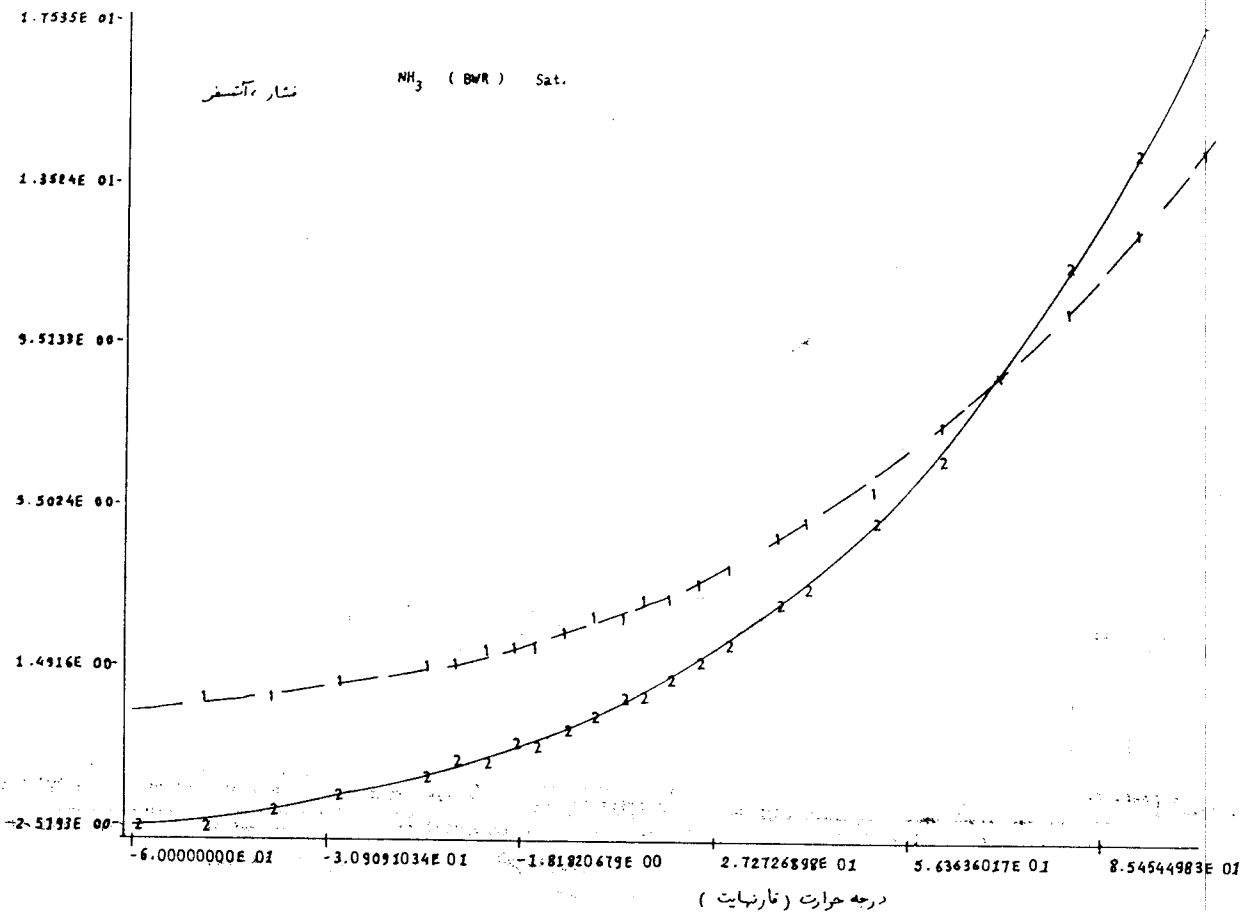
درجه حرارت (کلوین) (الف) شکل ۱۳



درجه حرارت (کلوین) (ب) شکل ۱۳

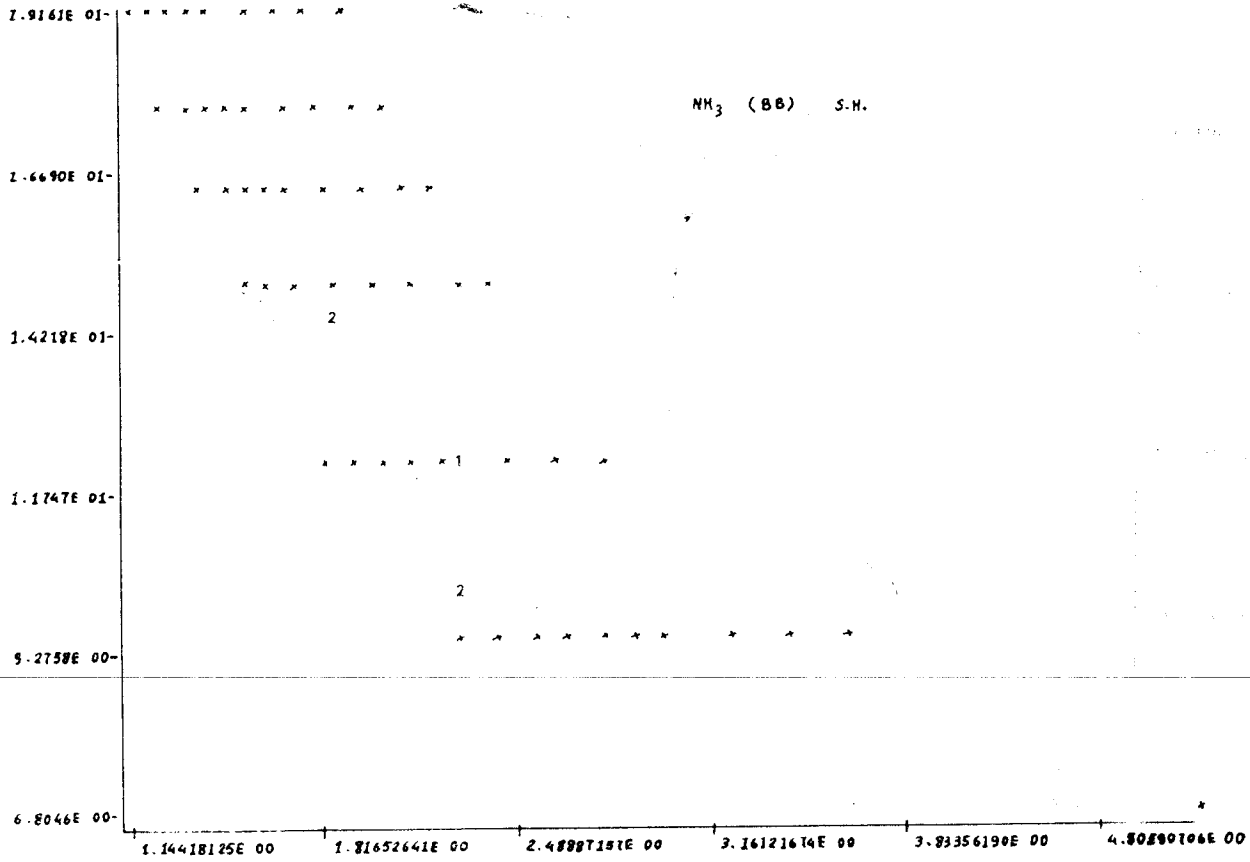


شکل ۱۴ (الف)



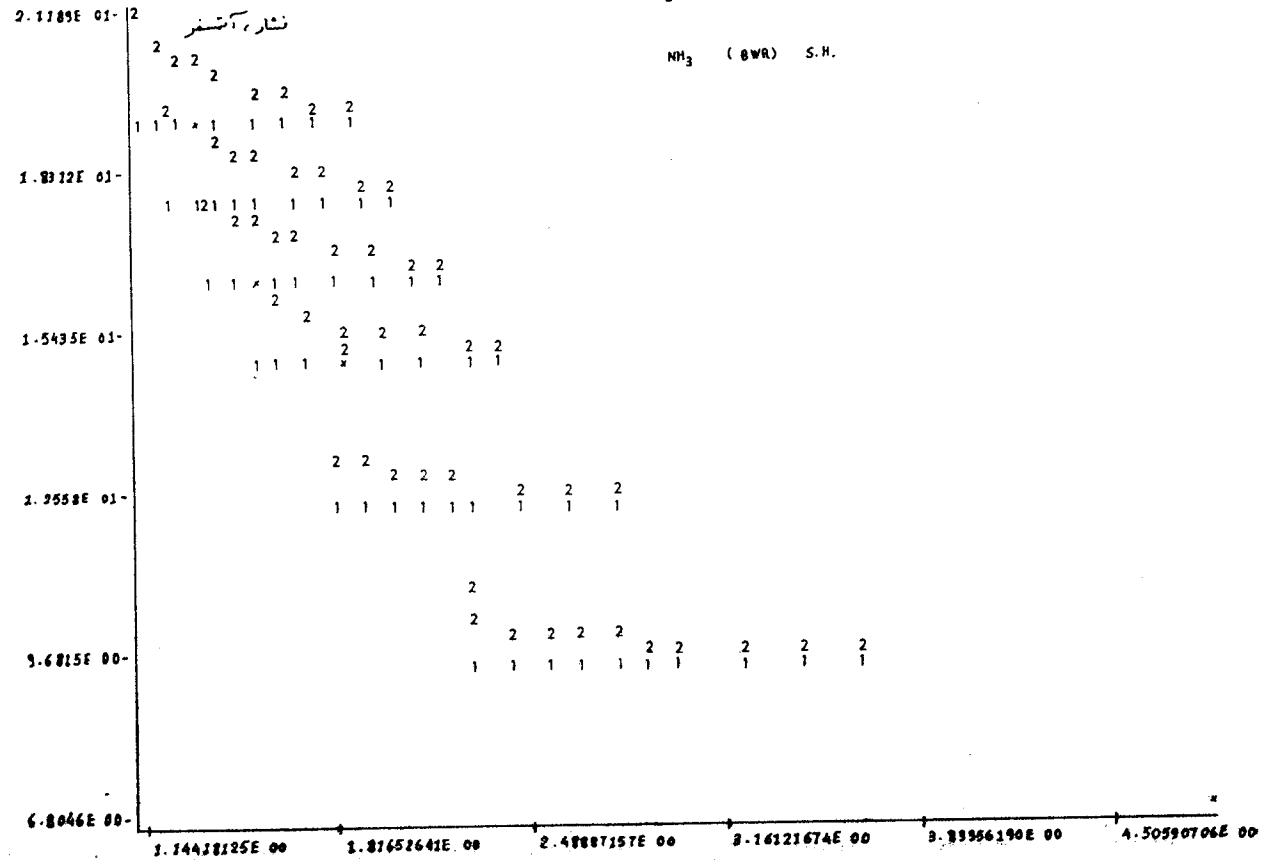
شکل ۱۴ (ب)

نشار، آتسفر



شکل ۱۵ (الف)

v (lit. / gmole)



شکل ۱۵ (ب)

v, lit. / gmole

				1
IV	360N-FC-479 3-B	CHOLCS	DATE 11/01/35	TIME 11.27.0
		SUBROUTINE CHOLCS(A,N,MM,IB,NT,IFRNT,*)		CHOLSKY
		DIMENSION A(I)		CHOLSKY
		DOUBLE PRECISION S1,T1		CHOLSKY
C***		A IS THE ARRAY CONTAINING THE ELEMENTS OF THE LOWER HALF BAND		CHOLSKY
C***		OF THE SYMMETRIC STRUCTURE STIFFNESS MATRIX.		CHOLSKY
C***		N=NUMBER OF EQUATIONS OR NUMBER OF UNKNOWN DISPLACEMENTS.		CHOLSKY
C***		MM=HALF BAND WIDTH + DIAGONAL ELEMENT OR MUD + 1		CHOLSKY
		MUD=MM-1		CHOLSKY
		NS=MUD*MM/2		CHOLSKY
		NM=N*MM-NS		CHOLSKY
		IF(N-1)30,30,31		CHOLSKY
30		DO 20 J=1,N		CHOLSKY
		IF(J-MUD)1,1,2		CHOLSKY
2		IN=J-MUD		CHOLSKY
		L=IN+(J-MM)*MUD+NS		CHOLSKY
		GO TO 7		CHOLSKY
1		IN=1		CHOLSKY
		L=IN+(J-1)*J/2		CHOLSKY
7		IF(J-N*MUD)103,103,105		CHOLSKY
105		M5=N		CHOLSKY
		GO TO 104		CHOLSKY
103		M5 = J*MUD		CHOLSKY
104		S1=0.0		CHOLSKY
		J1=J-1		CHOLSKY
		J2=J+1		CHOLSKY
		IF(J1)4,4,3		CHOLSKY
3		DO 6 K=IN,J1		CHOLSKY
		T1 = A(L)		CHOLSKY
		S1=S1+T1**2		CHOLSKY
6		L=L +1		CHOLSKY
4		T1=A(L)		CHOLSKY
		IF(T1-S1.LT.0.) GO TO 100		CHOLSKY
		T1=DSQRT(T1-S1)		CHOLSKY
		A(L) = T1		CHOLSKY
		IF(J-N)19,20,20		CHOLSKY
19		DO 18 I= J2,M5		CHOLSKY
		SUM=0.0		CHOLSKY
		IF(I-MUD)68,68,71		CHOLSKY
71		IN =I-MUD		CHOLSKY
		LL = IN+(I-MM)*MUD+NS		CHOLSKY
		GO TO 5		CHOLSKY
68		IN=1		CHOLSKY
		LL=IN + (I-1)*1/2		CHOLSKY
5		IF(J1)18,18,8		CHOLSKY
8		IF(IN-J1)53,53,18		CHOLSKY
53		DO 17 K=IN,J1		CHOLSKY
		LM=L+K-J		CHOLSKY
		SUM=SUM+A(LL)*A(LM)		CHOLSKY
17		LL=LL+1		CHOLSKY
18		A(LL)=(A(LL)-SUM)/A(L)		CHOLSKY
20		CONTINUE		CHOLSKY
C***		BEGIN FORWARD SUBSTITUTION.		CHOLSKY
31		NR=IB+1		CHOLSKY
		NB=NM+1		CHOLSKY

