

Θερμοχημεία

ΔΙΔΑΣΚΩΝ: ΣΟΥΦΛΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ



Γενικές Παρατηρήσεις

- Εάν υπάρχει διαθέσιμος άπειρος χρόνος, προσδιορίζεται η τελική κατάσταση ισορροπίας
- Απλή συμπίεσιμη ουσία: θερμική + μηχανική ισορροπία
- Σύστημα πολλαπλών συστατικών: απαιτείται επίσης χημική ισορροπία
- Η τελική κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζει ενδιαφέρον
- Η επίτευξη ισορροπίας είναι μια «αργή» διαδικασία και ενδέχεται να μην επιτευχθεί υπό ρεαλιστικές συνθήκες.
- Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι διεργασίες εκτός ισορροπίας

Το ερώτημα είναι: Τι θερμοκρασία και τι συστατικά θα έχουμε στο τέλος των αντιδράσεων αν είχαμε άπειρο χρόνο να πραγματοποιηθούν.

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Θερμοδυναμικές Ιδιότητες

Εκτατικές και Εντατικές ιδιότητες

Εξαρτώνται από το
μέγεθος του
συστήματος

m	}	ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ
V		
T	}	ΕΝΤΑΤΙΚΕΣ
P		
ρ		

Δεν εξαρτώνται από το
μέγεθος του
συστήματος

$1/2m$	$1/2m$	}	ΕΚΤΑΤΙΚΕΣ
$1/2V$	$1/2V$		
T	T	}	ΕΝΤΑΤΙΚΕΣ
P	P		
ρ	ρ		

Ειδικές ή μοριακές ιδιότητες $\longrightarrow$ ανά μονάδα μάζας ή ανά mol

$$V = mv = N\bar{v}$$

$$U = mu = N\bar{u}$$

$$H = mh = N\bar{h}$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Το μοριακό βάρος δίνεται από την σχέση:

$$MW_i = \sum_{i=1}^c N_i (AB)_i$$

AB = **Ατομικό Βάρος του Χημικού συστατικού i** που βρίσκεται στην μοριακή δομή της υπόψη ουσίας

N_i = αριθμός των ατόμων του συστατικού i στο μόριο της υπόψη ουσίας

Τα Ατομικά Βάρη για τα πλέον συνήθη χημικά συστατικά που εμφανίζονται στις δομές των καυσαερίων (και των αντιστοίχων ουσιών που αντιδρούν για να δώσουν τα καυσαέρια αυτά) δίνονται στον Πίνακα.

Α/α	Στοιχείο σε ατομική μορφή		Ατομικό βάρος
1	Άνθρακας	C	12.010
2	Οξυγόνο	O	15.999
3	Υδρογόνο	H	1.008
4	Άζωτο	N	14.007

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Α/α	Στοιχείο σε ατομική μορφή		Ατομικό βάρος
1	Άνθρακας	<i>C</i>	12.010
2	Οξυγόνο	<i>O</i>	15.999
3	Υδρογόνο	<i>H</i>	1.008
4	Άζωτο	<i>N</i>	14.007

Για παράδειγμα, το μοριακό βάρος του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) είναι ίσο με:

$$12.010 + 2 \cdot 15.999 = 44.008$$

Σύσταση μείγματος

Υπάρχει μια σειρά από εναλλακτικά μεγέθη για την περιγραφή της σύστασης του μείγματος.

Η μάζα του κάθε συστατικού ' i ' δίνεται ως συνάρτηση του αριθμού γραμμομορίων και της μοριακής μάζας του:

$$m_i = MW_i N_i$$

Η συνολική μάζα του μείγματος υπολογίζεται ως:

$$m = \sum_{i=1}^{N_s} m_i$$

και ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων στο σύστημα είναι:

$$N = \sum_{i=1}^{N_s} N_i$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Σύσταση μείγματος

Η κατά μάζα σύσταση του μείγματος ορίζεται μέσω του **κλάσματος μάζας** (y_i) κάθε επιμέρους συστατικού:

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \dots m_i + \dots} = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}}.$$

Η δε γραμμομοριακή (κατά mol) σύσταση του μείγματος ορίζεται μέσω του **γραμμομοριακού κλάσματος** (x_i) κάθε επιμέρους συστατικού:

$$x_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots N_i + \dots} = \frac{N_i}{N_{\text{tot}}}.$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Σύσταση μείγματος

Εξ ορισμού το άθροισμα των γραμμοριακών κλασμάτων και κλασμάτων μάζας των επιμέρους συστατικών δίνουν:

$$\sum_i \chi_i = 1$$
$$\sum_i Y_i = 1.$$

Μπορούμε να μετατρέψουμε το γραμμοριακό κλάσμα σε κλάσμα μάζας και αντίστροφα μέσω των μοριακών μαζών του επιμέρους συστατικού και του μείγματος

$$Y_i = \chi_i MW_i / MW_{\text{mix}}$$
$$\chi_i = Y_i MW_{\text{mix}} / MW_i.$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Σύσταση μείγματος

Το μοριακό βάρος του μείγματος είναι εκφρασμένο σε σχέση με το γραμμομοριακό κλάσμα και το κλάσμα μάζας είναι:

$$MW_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i MW_i$$
$$MW_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_i (Y_i / MW_i)}.$$

Η πίεση μείγματος τέλειων αερίων είναι:

$$P = \sum_i P_i.$$

Η μερική πίεση ενός συστατικού μείγματος τέλειων αερίων είναι:

$$P_i = \chi_i P.$$

Η γραμμομοριακή συγκέντρωση ενός συστατικού 'i' στο μείγμα ορίζεται ως η ποσότητα των γραμμομορίων του συστατικού ανά μονάδα όγκου του μείγματος:

$$C_i = \frac{N_i}{V}$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Θερμοδυναμικά μεγέθη

Ενθαλπία μείγματος

$$h_{\text{mix}} = \sum_i Y_i h_i$$

$$\bar{h}_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i \bar{h}_i.$$

$$h = \frac{H}{m} \left(\frac{J}{kg} \right)$$

$$\bar{h} = \frac{H}{N} \left(\frac{J}{kmol} \right)$$

Το αντίστοιχο ισχύει και για την εσωτερική ενέργεια u

Εντροπία μείγματος

$$s_{\text{mix}}(T, P) = \sum_i Y_i s_i(T, P_i)$$

$$\bar{s}_{\text{mix}}(T, P) = \sum_i \chi_i \bar{s}_i(T, P_i).$$

Μείγματα Ιδανικών Αερίων

Θερμοδυναμικά μεγέθη

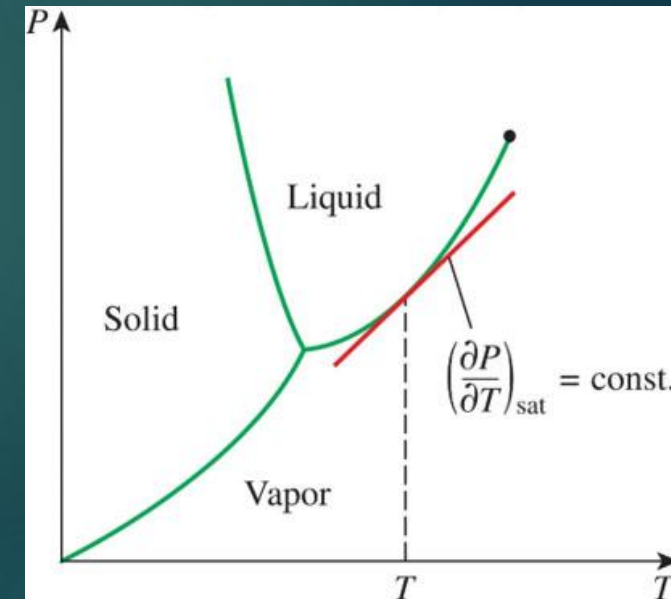
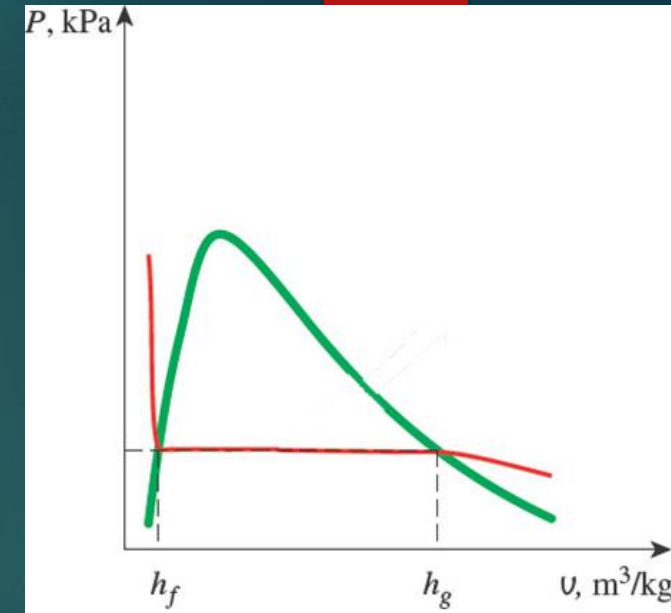
Λανθάνουσα θερμότητα ατμοποίησης

$$h_{fg}(T, P) \equiv h_{\text{vapor}}(T, P) - h_{\text{liquid}}(T, P)$$

Εξίσωση Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{h_{fg}}{R} \frac{dT_{\text{sat}}}{T_{\text{sat}}^2}$$

Η παραπάνω σχέση υπονοεί ότι ο ειδικός όγκος της υγρής φάσης είναι πολύ μικρότερος από εκείνον της αέριας και ότι οι ατμοί συμπεριφέρονται σαν ιδανικό αέριο. (βλ. ΤΘII)



Στοιχειομετρική Ανάλυση

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Στην περίπτωση της Καύσης, η **αρχή διατήρησης της μάζας** αναλύεται μέσα από την διαδικασία της **Στοιχειομετρικής Ανάλυσης**. Κεντρικό σημείο αναφοράς στην ανάλυση αυτή είναι η **Εξίσωση της “Χημικής Αντίδρασης”** ή καλύτερα **“εξίσωση ισορροπίας”**.

Σε μια διεργασία καύσης εμφανίζεται ένας πολύ μεγάλος αριθμός χημικών αντιδράσεων, που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Ο πειραματικός εντοπισμός όλων των αντιδράσεων αυτών δεν είναι εύκολος, γιατί πολλές από αυτές είναι πολύ γρήγορες, ενώ πολλές ενδιάμεσες ουσίες (αποτέλεσμα των επιμέρους αντιδράσεων) εμφανίζονται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις.

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Η σύσταση των καυσαερίων μπορεί να εκτιμηθεί από την Γενική Χημική Αντίδραση. Η εξίσωση που εκπροσωπεί την αντίδραση αυτή εξισώνει τις δύο πλευρές όλων των επιμέρους χημικών αντιδράσεων και μας δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τους **ισολογισμούς μάζας και ενέργειας** μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης.

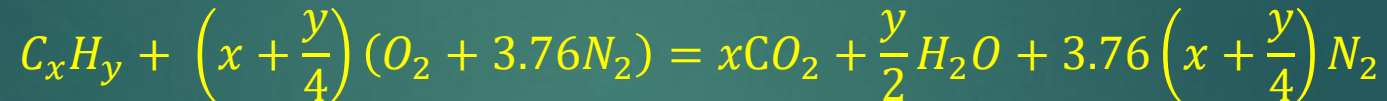
Η εξίσωση της (γενικής) “χημικής αντίδρασης” ουσιαστικά δεν είναι τίποτε άλλο παρά μια δήλωση της διατήρησης των ατόμων των βασικών χημικών συστατικών. **Σε μια αντίδραση καύσης δεν υφίσταται καμιά επιπλοκή στην δομή των ατόμων. Μόνον τα μόρια επηρεάζονται.**

Η όλη διεργασία απλώς ανακατανέμει τα αρχικά άτομα (από τις δομές των αερίων που δημιουργούν τις αντιδρούσες ουσίες) σε μια νέα δομή (τις ουσίες που δημιουργούν το μείγμα των Καυσαερίων). Στην εξίσωση αυτή ο ισολογισμός των μαζών γίνεται στην μορφή των σχετικών αναλογιών των moles των διαφόρων μορίων.

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Η συντριπτική πλειοψηφία των διατάξεων καύσης καταναλώνει οξυγόνο από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Όταν ο αέρας που αντιδρά με το καύσιμο είναι σε τέτοια αναλογία ώστε να **αντιδράσει όλο το οξυγόνο και ο άνθρακας να δώσει μόνο διοξείδιο στα καυσαέρια, τότε η καύση αποκαλείται πλήρης. Τότε, η αναλογία μάζας καυσίμου προς αέρα (γράφεται συνήθως ως λόγος F/A) αποκαλείται στοιχειομετρική αναλογία ή απλά στοιχειομετρική.**

Για παράδειγμα, στην καύση υδρογονανθράκων με γενικό τύπο μορίου C_xH_y , η πλήρης καύση αντιστοιχεί στην αντίδραση



Η σταθερά 3.76 εκφράζει τον λόγο των moles αζώτου προς οξυγόνο στον Ατμοσφαιρικό αέρα.

Σύνθεση Αέρα	O ₂	N ₂
Συγκέντρωση κατά μάζα (kg/kg)	0.232	0.768
Συγκέντρωση κατ' όγκο (m ³ /m ³)	0.21	0.79
Γραμμομοριακή συγκέντρωση (kmol/kmol)	0.21	0.79
Αναλογία γραμμομορίων	1	3.76

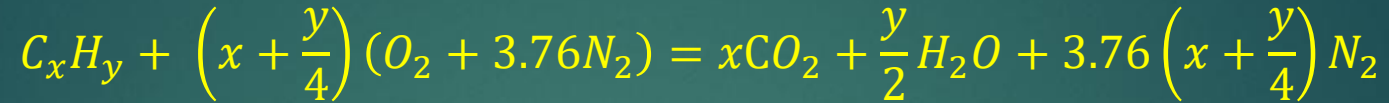
$$air = 21\%O_2 + 79\%N_2$$

Έτσι για κάθε 0,21mol O₂ έχουμε 0,79mol N₂

Άρα για 1mol O₂ έχουμε 0,79/0,21=3,76mol N₂

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Η στοιχειομετρική μαζική αναλογία καυσίμου – αέρα $((F/A)_{ST})$ είναι ίση προς



$$\left(\frac{F}{A}\right)_{ST} = \frac{12.010 + 1.008r}{(1 + r/4)(32 + 28.014 \times 3.76)} = \frac{12.010 + 1.008r}{34.56(4 + r)}$$

Όπου: $r = \frac{y}{x}$

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{ST} = \left(\frac{m_{air}}{m_{fuel}}\right)_{ST} = \frac{4.76\left(x + \frac{y}{4}\right) MW_{air}}{1 MW_{fuel}}$$

Όταν σε μια πραγματική διεργασία καύσης η αναλογία μαζών καυσίμου-αέρα (F/A) διαφέρει από την στοιχειομετρική, ορίζουμε τον **λόγο ισοδυναμίας (Equivalence ratio)** Φ από την σχέση

$$\Phi = \frac{(F/A)}{(F/A)_{ST}} = \frac{(A/F)_{ST}}{(A/F)}$$

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

$\Phi > 1$, το μείγμα καυσίμου αέρα **αποκαλείται πλούσιο (Rich)**.

$\Phi < 1$ το μείγμα **αποκαλείται φτωχό (Lean)**.

$\Phi = 1$ το μείγμα **αποκαλείται Στοιχειομετρικό**.

Σε μερικές εφαρμογές χρησιμοποιείται και η **αντίστροφη έκφραση** (A/F), η οποία υποδηλώνει τον λόγο (μαζών) αέρα-καυσίμου. Τότε **έχουμε την μεταβλητή λ** του μείγματος (λόγος αέρα καύσης), όπου:

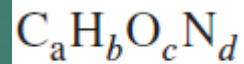
$$\lambda = \frac{1}{\Phi} = \frac{(A/F)}{(A/F)_{ST}}$$

Εδώ, φυσικά, το μείγμα είναι πλούσιο σε καύσιμο όταν $\lambda < 1$ και φτωχό όταν $\lambda > 1$.

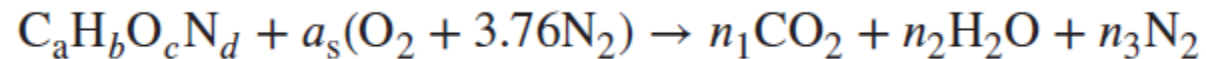
Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Τα συνήθη καύσιμα θερμοκινητήρων είναι μείγματα οργανικών ουσιών, **κυρίως υδρογονάνθρακες**. Σε πολύ μικρές ποσότητες ενυπάρχουν άζωτο και θείο, αν και τα τελευταία είναι σημαντικά μόνο στην περίπτωση των μεγάλων σταθμών ισχύος και τις λοιπές θερμικές εγκαταστάσεις. Στην περίπτωση των θερμοκινητήρων ο καθαρισμός των καυσίμων είναι πολύ λεπτομερής, έτσι ώστε σήμερα οι ουσίες αυτές να υπάρχουν σε πάρα πολύ μικρές αναλογίες. Τα όρια αυτά είναι αρκετά κάτω από τα περιθώρια που επιβάλλουν οι κρατικοί κανόνες, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται ιδιαίτερη μνεία στην θερμοδυναμική ανάλυση.

Στην περίπτωση, λοιπόν, των θερμοκινητήρων η δομή του μορίου του καυσίμου εκφράζεται από τον τύπο



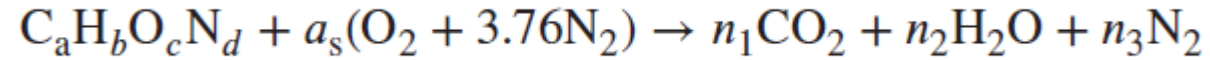
και η αντίστοιχη εξίσωση της (γενικής) αντίδρασης της καύσης με ατμοσφαιρικό αέρα έχει την παρακάτω μορφή:



C_7H_{17} : Βενζίνη

CH_4O : Μεθανόλη

CH_3NO_3 : Νιτρομεθανόλη



Από την αρχή διατήρησης των ατόμων έχουμε:

$$\text{C} : \quad a = n_1$$

$$\text{H} : \quad b = 2n_2$$

$$\text{O} : \quad c + 2a_s = 2n_1 + n_2$$

$$\text{N} : \quad d + 2 \times 3.76 \times a_s = 2n_3$$

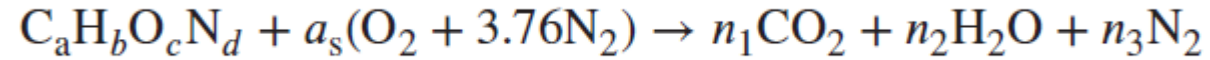
Η επίλυση των εξισώσεων δίνει:

$$a_s = a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}$$

$$n_1 = a$$

$$n_2 = \frac{b}{2}$$

$$n_3 = \frac{d}{2} + 3.76 \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2} \right)$$



Ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα καυσίμου είναι:

$$\left(\frac{m_f}{m_a} \right)_s = \frac{(12.01 a + 1.008 b + 16.00 c + 14.01 d)}{28.85 (4.76 a_s)}$$

Ο λόγος ισοδυναμίας είναι:

$$\phi = \frac{\left(\frac{m_f}{m_a} \right)}{\left(\frac{m_f}{m_a} \right)_s}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα και το κλάσμα μάζας του καυσίμου αντίστοιχα είναι:

$$x_s = \frac{n_f}{n_f + n_a} = \frac{1}{1 + 4.76 a_s}$$

$$y_s = \frac{m_f}{m_f + m_a} = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_a}{m_f} \right)_s}$$

Fuel	Chemical Formula	M (kg/kmole)	$\left(\frac{m_a}{m_f}\right)_s$	a_s	y_{CO_2}	$y_{\text{H}_2\text{O}}$
Hydrogen	H_2	2.02	34.06	0.50	0.000	0.347
Methane	CH_4	16.04	17.12	2.00	0.095	0.190
Ammonia	NH_3	17.03	6.05	0.75	0.000	0.311
Methanol	CH_4O	32.04	6.43	1.50	0.116	0.231
Propane	C_3H_8	44.09	15.57	5.00	0.116	0.155
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46.07	8.94	3.00	0.123	0.184
Nitromethane	CH_3NO_2	61.04	1.69	0.75	0.158	0.237
Gasoline	C_7H_{17}	101.21	15.27	11.25	0.121	0.147
Octane	C_8H_{18}	114.22	15.03	12.50	0.125	0.141
Diesel	$\text{C}_{14.4}\text{H}_{24.9}$	198.04	14.30	20.63	0.138	0.119
Tetradecane	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	198.39	14.54	21.50	0.127	0.110
Hexadecane (Cetane)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	226.44	14.56	24.5	0.128	0.136

Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Όταν ο λόγος ισοδυναμίας διαφέρει από την μονάδα, τότε έχουμε (θετική ή αρνητική) **περίσσεια αέρα**. Ο συντελεστής της περίσσειας αέρα (α) δίνεται από την σχέση:

$$\alpha = \frac{1 - \Phi}{\Phi}$$

Η περίσσεια μπορεί να εκφραστεί και σε εκατοστιαίες μονάδες, οπότε η **«επί τοις εκατό» περίσσεια είναι ίση με 100α** . Συνήθως μόνο η θετική (δηλαδή η πραγματική) περίσσεια αναφέρεται. Όταν είναι αρνητική ποσότητα, τότε αναφέρεται η περίσσεια του καυσίμου.

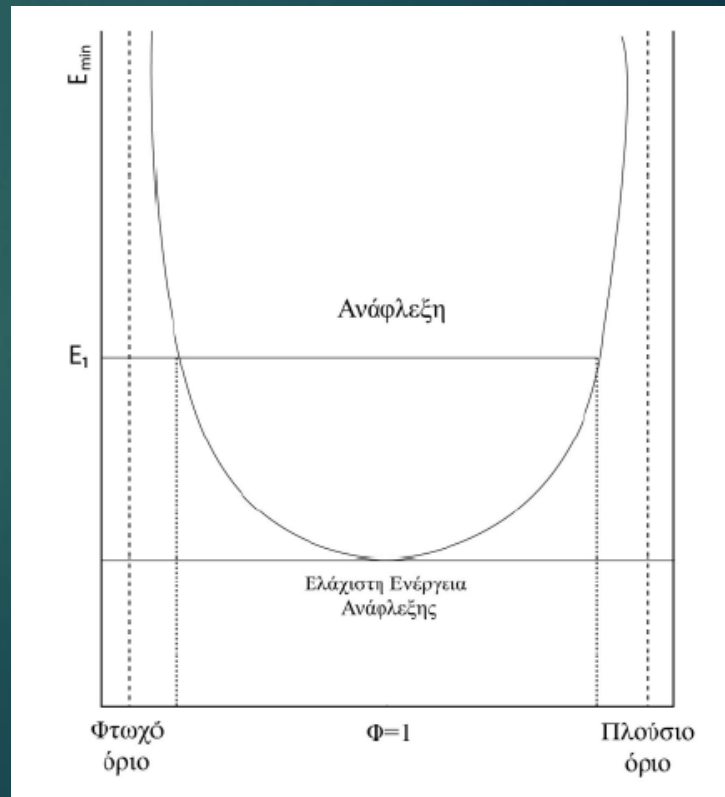
Οι φλόγες προανάμειξης έχουν ένα συγκεκριμένο εύρος του λόγου ισοδυναμίας μέσα στο οποίο μπορεί να υπάρξουν και να υποστηριχθούν οι αντιδράσεις της καύσης, το οποίο ονομάζεται **όριο ευφλεκτότητας**.

Το **κατώτερο όριο ευφλεκτότητας (lower flammability limit)** αντιστοιχεί στην ελάχιστη συγκέντρωση καυσίμου στο μείγμα η οποία επιτρέπει την διάδοση φλόγας. Αντίστοιχα, το **ανώτερο όριο ευφλεκτότητας (upper flammability limit)** αντιστοιχεί στην μέγιστη συγκέντρωση καυσίμου η οποία επιτρέπει την διάδοση φλόγας.

- Τα όρια ευφλεκτότητας, πλούσια και φτωχά, είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας του μείγματος. Για τους υδρογονάνθρακες ισχύουν οι προσεγγιστικές σχέσεις (L – Lean – φτωχό, R – Rich – πλούσιο).
- Γνωρίζοντας τα όρια ευφλεκτότητας σε μια θερμοκρασία, T_1 , μπορούμε να προσδιορίσουμε τα αντίστοιχα όρια σε μια θερμοκρασία, T_2 , με τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\begin{aligned}\phi_L(T_2) &\approx \phi_L(T_1) - 9.2 * 10^{-4} (T_2 - T_1) \\ \phi_R(T_2) &\approx \phi_R(T_1) - 2.5 * 10^{-4} (T_2 - T_1)\end{aligned}$$

Όπου L: lean- φτωχό μείγμα και R: rich - πλούσιο μείγμα.



Μείγματα Αντιδρώντων και Προϊόντων-Στοιχειομετρική Ανάλυση

Παραδείγματα

2.1) Ο θάλαμος καύσης ενός μικρού αεριοστροβίλου λειτουργεί υπό λόγο ισοδυναμίας 0,286 και με παροχή αέρα 15.9 kg/s. Η σύσταση του καυσίμου είναι $C_{1.16}H_{4.32}$. Να υπολογίσετε την παροχή μάζας του καυσίμου και τον λόγο αέρα καυσίμου.

2.2) Ένας βιομηχανικός λέβητας Φ.Α. λειτουργεί με περίσσεια αέρα ώστε τα καυσαέρια να περιέχουν 3% οξυγόνο κατά mole. Να προσδιορίσετε τον λόγο ισοδυναμίας θεωρώντας ότι το Φ.Α. μοντελοποιείται ως μεθάνιο.

2.3) Σε καυστήρα για καύση προπανίου η ξηρή ανάλυση των καυσαερίων μας έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα (κατ' όγκο). Να υπολογιστεί ο λόγος ισοδυναμίας υπό τον οποίο λειτουργεί ο καυστήρας.

4.90% CO_2 , 9.79% CO και 2.45% O_2

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Στην καύση μεταβάλλεται όχι μόνο η (μοριακή) σύσταση του μείγματος αλλά και η ενεργειακή του κατάσταση.

Η διαδικασία μετασχηματισμού της μοριακής δομής των αντιδρώντων στην μοριακή δομή των προϊόντων συνοδεύεται συνήθως από απορρόφηση ή έκλυση θερμότητας.

Δεδομένου ότι η ολική ενέργεια του συστήματος παραμένει σταθερή, η χημική αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή της σχετικής αναλογίας της θερμικής και χημικής ενέργειας μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης.

Η ανάλυση της διεργασίας απαιτεί λεπτομερή ενεργειακό ισολογισμό μεταξύ αρχής και τέλους της διεργασίας. **Η ανάλυση φυσικά απαιτεί γνώση των θερμοφυσικών χαρακτηριστικών της κάθε μιας ουσίας**, ειδική ενθαλπία (h), η ειδική εσωτερική ενέργεια (u), η ειδική εντροπία (s), κλπ.

Οι τιμές αυτές, για κάθε ουσία ξεχωριστά, μετρούνται πειραματικά. Οι πιο διαδεδομένοι πίνακες είναι οι Αμερικανικοί, γνωστοί και ως πίνακες **JANAF** (σήμερα γνωστοί και ως πίνακες **CHEMKIN** ή πίνακες **NASA**).

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Ολική Ενθαλπία

Σε χημικά αντιδρώντα συστήματα είναι πολύ χρήσιμη η έννοια της ολικής ενθαλπίας.

Για κάθε συστατικό μπορούμε να ορίσουμε την **ολική ενθαλπία** μιας χημικής ένωσης, **σε κατάσταση διαφορετική από τις συνθήκες αναφοράς**, σαν το άθροισμα των ενθαλπιών που συμπεριλαμβάνουν:

- την ενέργεια που συσχετίζεται με τους χημικούς δεσμούς, **ενθαλπία σχηματισμού h^o_f** ,
- και μια ενθαλπία που σχετίζεται με την θερμοκρασία κατά την μετάβαση από τις συνθήκες αναφοράς στην τρέχουσα κατάσταση. Δηλαδή την **αισθητή ενθαλπία Δh_s** .

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Η **ενθαλπία σχηματισμού** μιας χημικής ένωσης h^o_f ορίζεται ως η **ενέργεια που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη δημιουργία της χημικής ένωσης από τα στοιχεία που την αποτελούν, όταν τόσο τα χημικά στοιχεία όσο και η χημική ένωση βρίσκονται σε συνθήκες αναφοράς.**

Έτσι η ολική ενθαλπία ενός συστατικού i μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^o(T_{ref}) + \Delta\bar{h}_{s,i}(T)$$

Ολική Ενθαλπία σε θερμοκρασία T = Ενθαλπία σχηματισμού σε συνθήκες αναφοράς + Αισθητή ενθαλπία από την θερμοκρασία T_{ref} σε θερμοκρασία T

Όπου: $\Delta\bar{h}_{s,i}(T) \equiv \bar{h}_i(T) - \bar{h}_{f,i}^o(T_{ref})$

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Για την πρακτική εφαρμογή της σχέσης $\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^o(T_{ref}) + \Delta\bar{h}_{s,i}(T)$ θα πρέπει να ορισθούν οι συνθήκες αναφοράς T_{ref} και P_{ref} , συμβατοί και τους πίνακες **JANAF** και **Chemkin**.

$$T_{ref} = 25^\circ\text{C} = 298.15\text{K}$$

$$P_{ref} = 101325\text{Pa} = 1.013\text{bar}$$

Θεωρούμε επίσης ότι όταν κάποιο στοιχείο στις συνθήκες αναφοράς βρίσκεται στην φυσική του κατάσταση η ενθαλπία σχηματισμού είναι μηδέν.

Για παράδειγμα σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm το οξυγόνο ορίζεται σαν διατομικό μόριο, οπότε:

$$\bar{h}_{f,O_2}^o(298) = 0$$

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Αντίστοιχα για τον **σχηματισμό ατόμων οξυγόνου απαιτείται η διάσπαση ενός αρκετά ισχυρού δεσμού**. Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση του O_2 υπό θερμοκρασία 298K είναι 498,390kJ/kmol_O και το σπάσιμο του δεσμού οδηγεί σε 2 άτομα οξυγόνου.

Η ενθαλπία σχηματισμού του ατόμου οξυγόνου από το μόριο O_2 είναι λοιπόν ίση με το μισό της ενέργειας που απαιτείται για την διάσπαση.

$$\overline{h_{f,O}^o}(298) = 249,195 \frac{kJ}{kmol_O}$$

Οι ενθαλπίες σχηματισμού έχουν μια σαφή φυσική ερμηνεία ως:

Η καθαρή μεταβολή στην ενθαλπία που σχετίζεται με τη διάσπαση των χημικών δεσμών των στοιχείων στην κατάσταση αναφοράς και τον σχηματισμό νέων δεσμών για τη δημιουργία της ένωσης που μας ενδιαφέρει.

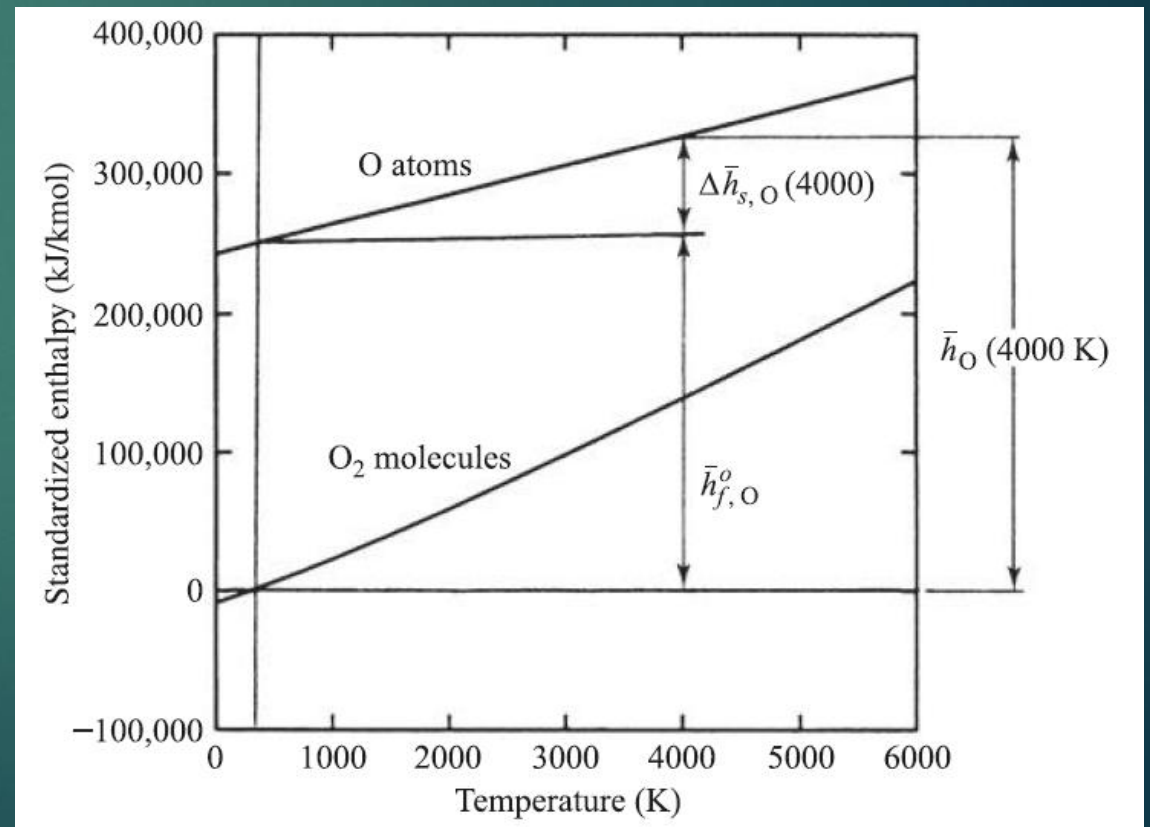
Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

Η **γραφική αναπαράσταση της ολικής ενθαλπίας** παρέχει έναν χρήσιμο τρόπο κατανόησης και αξιοποίησης αυτής της έννοιας.

Οι πρότυπες ενθαλπίες του ατομικού οξυγόνου (O) και του διατομικού οξυγόνου (O₂) απεικονίζονται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ξεκινώντας από το απόλυτο μηδέν.

Στους 298,15 K, η $\overline{h_{f,O_2}^o}$ είναι μηδενική (βάσει του ορισμού της πρότυπης κατάστασης αναφοράς), και η πρότυπη ενθαλπία του ατομικού οξυγόνου ισούται με την ενθαλπία σχηματισμού του, αφού η αισθητή ενθαλπία στους 298,15 K είναι μηδέν.

Στη θερμοκρασία 4000 K, παρατηρούμε την επιπρόσθετη συνεισφορά της αισθητής ενθαλπίας στην πρότυπη ενθαλπία.



Ενθαλπία αναφοράς και Ενθαλπία σχηματισμού

Παράδειγμα 1:

Ένα αέριο ρεύμα υπό πίεση 1 atm και θερμοκρασία 1200K περιέχει CO (10% κατά mol), CO₂ (20% κατά mol) και N₂. Να προσδιορίσετε την ολική ειδική ενθαλπία και την ολική ειδική γραμμομοριακή ενθαλπία του μείγματος, καθώς επίσης και την κατά μάζα σύσταση του μείγματος.

Δίνονται: $\chi_{\text{CO}}=0.10$, $\chi_{\text{CO}_2}=0.20$, $T=1200\text{K}$, $P=1\text{atm}$

Ζητούνται: $\overline{h}_{mix}$, h_{mix} , Y_{CO} , Y_{CO_2} και Y_{N_2}

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

$$\sum_i \chi_i = 1 \Rightarrow \chi_{N_2} = 1 - \chi_{CO_2} - \chi_{CO} = 0.70$$

Ενθαλπία Σχηματισμού

$$\begin{aligned} \bar{h}_{mix} &= \sum \chi_i \bar{h}_i \\ &= \chi_{CO} \left[\bar{h}_{f,CO}^o + \left(\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^o \right)_{CO} \right] \\ &\quad + \chi_{CO_2} \left[\bar{h}_{f,CO_2}^o + \left(\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^o \right)_{CO_2} \right] \\ &\quad + \chi_{N_2} \left[\bar{h}_{f,N_2}^o + \left(\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,298}^o \right)_{N_2} \right]. \end{aligned}$$

Αισθητή
Ενθαλπία

1. $\bar{c}_p(T)$ [kJ/kmolK]
2. $\bar{h}(T) - \bar{h}_{f,ref}^o(T)$ [kJ/kmol]
3. $\bar{h}_f^o(T)$ [kJ/kmol]
4. $\bar{s}^o(T)$ [kJ/kmolK]

T [K]	Πίνακας A.7: N ₂ MW = 28.013 ενθαλπία σχηματισμού (298K): 0			
	1	2	3	4
200	28.793	-2,841	0	179.959
298	29.071	0	0	191.511
300	29.075	54	0	191.691
400	29.319	2,973	0	200.088
500	29.636	5,920	0	206.662
600	30.086	8,905	0	212.103
700	30.684	11,942	0	216.784
800	31.394	15,046	0	220.927
900	32.131	18,222	0	224.667
1000	32.762	21,468	0	228.087
1100	33.258	24,770	0	231.233
1200	33.707	28,118	0	234.146
1300	34.113	31,510	0	236.861
1400	34.477	34,939	0	239.402
1500	34.805	38,404	0	241.792
1600	35.099	41,899	0	244.048
1700	35.361	45,423	0	246.184
1800	35.595	48,971	0	248.212
1900	35.803	52,541	0	250.142
2000	35.988	56,130	0	251.983

T [K]	Πίνακας A.1: CO MW = 28.010 ενθαλπία σχηματισμού (298K): -110,541 kJ/kmol				Πίνακας A.2: CO ₂ MW = 44.011 ενθαλπία σχηματισμού (298K): -393,546 kJ/kmol			
	1	2	3	4	1	2	3	4
200	28.687	2,835	-111,308	186.018	32.387	-3,423	-393,483	199.876
298	29.072	0	-110,541	197.548	37.198	0	-393,546	213.736
300	29.078	54	-110,530	197.728	37.280	69	-393,547	213.966
400	29.433	2,979	-110,121	206.141	41.276	4,003	-393,617	225.257
500	29.857	5,943	-110,017	212.752	44.569	8,301	-393,712	234.833
600	30.407	8,955	-110,156	218.242	47.313	12,899	-393,844	243.209
700	31.089	12,029	-110,477	222.979	49.617	17,749	-394,013	250.680
800	31.860	15,176	-110,924	227.180	51.550	22,810	-394,213	257.436
900	32.629	18,401	-111,450	230.978	53.136	28,047	-394,433	263.603
1000	33.255	21,697	-112,022	234.450	54.360	33,425	-394,659	269.268
1100	33.725	25,046	-112,619	237.642	55.333	38,911	-394,875	274.495
1200	34.148	28,440	-113,240	240.595	56.205	44,488	-395,083	279.348
1300	34.530	31,874	-113,881	243.344	56.984	50,149	-395,287	283.878
1400	34.872	35,345	-114,543	245.915	57.677	55,882	-395,488	288.127
1500	35.178	38,847	-115,225	248.332	58.292	61,681	-395,691	292.128
1600	35.451	42,379	-115,925	250.611	58.836	67,538	-395,897	295.908
1700	35.694	45,937	-116,644	252.768	59.316	73,446	-396,110	299.489
1800	35.910	49,517	-117,380	254.814	59.738	79,399	-396,332	302.892
1900	36.101	53,118	-118,132	256.761	60.108	85,392	-396,564	306.132
2000	36.271	56,737	-118,902	258.617	60.433	91,420	-396,808	309.223

$$\begin{aligned} \bar{h}_{mix} &= 0.10[-110,541 + 28,440] \\ &\quad + 0.20[-393,546 + 44,488] \\ &\quad + 0.70[0 + 28,118] \end{aligned}$$

$$\boxed{\bar{h}_{mix} = -58,339.1 \text{ kJ/kmol}_{mix}}$$

Ολική Ενθαλπία και Ενθαλπία σχηματισμού

$$\begin{aligned} MW_{\text{mix}} &= \sum \chi_i MW_i \\ &= 0.10(28.01) + 0.20(44.01) + 0.70(28.013) \\ &= 31.212. \end{aligned}$$

$$\boxed{h_{\text{mix}}} = \frac{\bar{h}_{\text{mix}}}{MW_{\text{mix}}} = \frac{-58,339.1}{31.212} = \boxed{-1869.12 \text{ kJ/kg}_{\text{mix}}}$$

$$\begin{aligned} Y_{\text{CO}} &= 0.10 \frac{28.01}{31.212} = 0.0897 \\ Y_{\text{CO}_2} &= 0.20 \frac{44.01}{31.212} = 0.2820 \\ Y_{\text{N}_2} &= 0.70 \frac{28.013}{31.212} = 0.6282 \end{aligned}$$

$$0.0897 + 0.2820 + 0.6282 = 1.000$$

$$Y_i = \chi_i MW_i / MW_{\text{mix}}$$

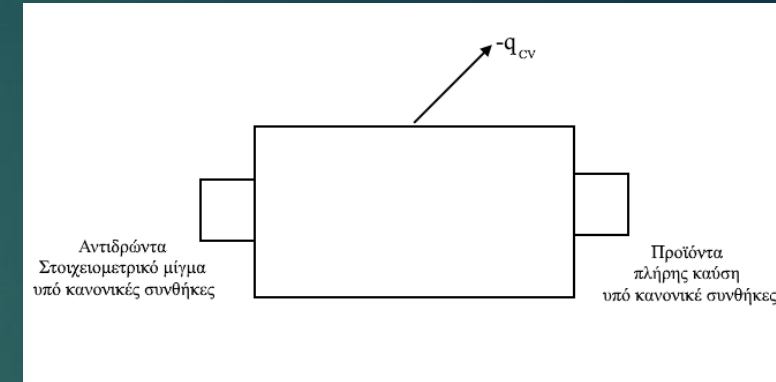


Ενθαλπία καύσης & Θερμογόνοι ικανότητες

Ενθαλπία καύσης & Θερμογόνοι ικανότητες

Το να μπορούμε να εκφράσουμε την ενθαλπία ενός μείγματος αντιδρώντων και ενός μείγματος προϊόντων, μας επιτρέπεται να ορίσουμε την **ενθαλπία της αντίδρασης** ή, ειδικότερα σε αντιδράσεις καύσης, την ενθαλπία της καύσης.

Ας θεωρήσουμε τον αντιδραστήρα μόνιμης ροής, στον οποίο εισάγεται ένα στοιχειομετρικό μείγμα αντιδρώντων και εξέρχεται ένα μείγμα προϊόντων, υπό κανονικές συνθήκες (25°C, 1atm). Η διεργασία της καύσης θεωρείται τέλεια, δηλαδή όλος ο άνθρακας του καυσίμου μετατρέπεται σε CO_2 και όλο το υδρογόνο του καυσίμου μετατρέπεται σε H_2O .



Προκειμένου τα προϊόντα της καύσης να εξέρχονται υπό θερμοκρασία ίση με εκείνη των αντιδρώντων στην είσοδο του αντιδραστήρα, θα πρέπει να αφαιρεθεί θερμότητα από αυτόν. Η ποσότητα της απαγόμενης αυτής θερμότητας μπορεί να συσχετιστεί με τις ολικές ενθαλπίες των αντιδρώντων και των προϊόντων, εφαρμόζοντας τη διατύπωση του 1^{ου} Θερμοδυναμικού Αξιώματος σε ανοιχτά συστήματα.

$$q_{cv} = h_{prod} - h_{react}$$

Ο ορισμός της **ενθαλπίας αντίδρασης** (enthalpy of reaction) ή **ενθαλπίας καύσης** (enthalpy of combustion), Δh_R (ανά μονάδα μάζας μείγματος) είναι:

$$\Delta h_R \equiv q_{cv} = h_{prod} - h_{react}$$

σε όρους εκτατικών μεγεθών: $\Delta H_R = H_{prod} - H_{react}$

Ενθαλπία καύσης & Θερμογόνοι ικανότητες

$$\Delta H_R = H_{prod} - H_{react}$$

Η ενθαλπία αντίδρασης μπορεί να παρασταθεί γραφικά.

Συνέπεια του γεγονότος ότι η μετάδοση θερμότητας είναι αρνητική, η ολική ενθαλπία των προϊόντων χαράσσεται χαμηλότερα εκείνης των αντιδρώντων.

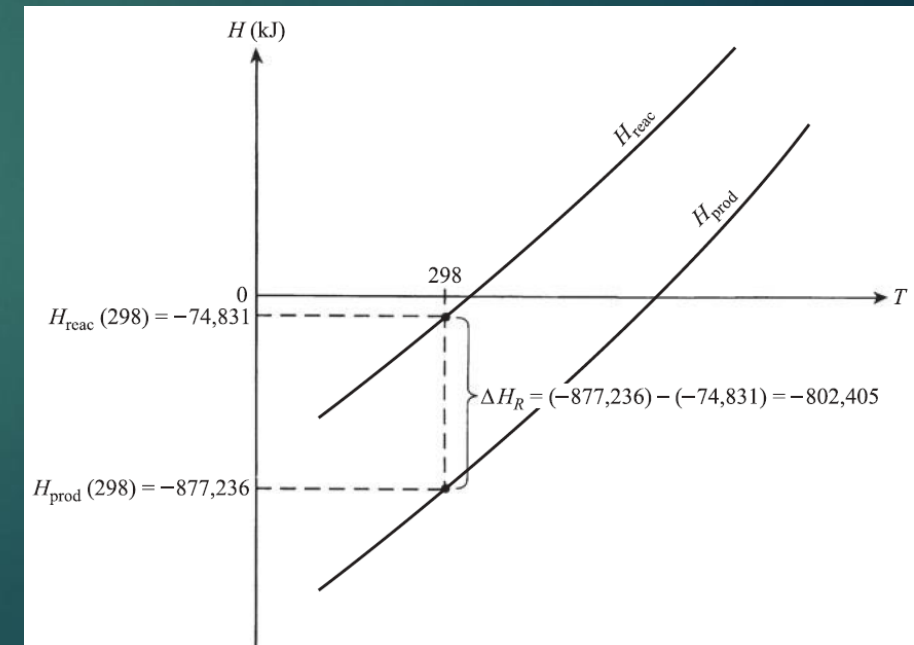
Για παράδειγμα, υπό πίεση 1atm και θερμοκρασία 25°C, η ενθαλπία των αντιδρώντων ενός στοιχειομετρίου μείγματος CH_4 και αέρα (που περιέχει 1kmol καυσίμου) είναι ίση με **-74,831kJ**. Υπό τις ίδιες συνθήκες, η ολική ενθαλπία των προϊόντων της καύσης είναι ίση με **-877,236kJ**, συνεπώς:

$$\Delta H_R = (-877.236\text{kJ}) - (-74.83\text{kJ}) = -802.405\text{kJ}$$

Η τιμή αυτή μπορεί να διατυπωθεί ανά μονάδα μάζας καυσίμου, ως:

$$\Delta h_R \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{fuel}} \right] = \frac{\Delta H_R}{MW_{fuel}}$$

$$\Delta h_R = \frac{-802.405}{16.043} = -50.016 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{fuel}}$$



Ενθαλπία καύσης & Θερμογόνοι ικανότητες

Η **θερμογόνος ικανότητα** (heating value) του καυσίμου είναι η **τιμή της ενθαλπίας αντίδρασης αλλά με αντίθετο πρόσημο**, δεδομένου ότι οι αντιδράσεις καύσης είναι εξώθερμες και η ενθαλπία αντίδρασης έχει αρνητική τιμή.

Η **ανώτερη θερμογόνος ικανότητα** (higher heating value – HHV) είναι η **θερμότητα της καύσης που εκλύεται αν το νερό των καυσαερίων βρίσκεται σε υγρή κατάσταση**, δεν έχει απορροφήσει δηλαδή ενέργεια, έτσι, η εκλυόμενη ενέργεια είναι περισσότερη, γεγονός που δικαιολογεί τον όρο «ανώτερη».

Η **κατώτερη θερμογόνος ικανότητα** (lower heating value – LHV) αντιστοιχεί στην περίπτωση που **στα προϊόντα καύσης το νερό βρίσκεται σε αέρια κατάσταση** (υδρατμοί), το νερό έχει απορροφήσει ενέργεια και η θερμογόνος δύναμη, που έχει κατά συνέπεια μικρότερη τιμή από της ανωτέρας.

Ενθαλπία καύσης & Θερμογόνοι ικανότητες

Παράδειγμα

α) Να υπολογίσετε την ανώτερη και κατώτερη θερμογόνο δύναμη του αέριου κανονικού δεκανίου ($C_{10}H_{22}$) ανα kmol καυσίμου υπό θερμοκρασία 298K. Το μοριακό βάρος του δεκανίου είναι 142.284kg/kmol.

β) Αν η ενθαλπία ατμοποίησης του κανονικού δεκανίου υπό θερμοκρασία 298K είναι 359kJ/kg, να υπολογίσετε την ανώτερη και κατώτερη θερμογόνο δύναμη του υγρού δεκανίου.

Χημική Ισορροπία

Χημική Ισορροπία

Στις θερμοδυναμικές αναλύσεις των εκάστοτε διεργασιών θεωρούμε ότι σε κάθε επιμέρους κατάσταση του ρευστού μας έχουμε συνθήκες θερμικής και μηχανικής **(θερμοδυναμικής) ισορροπίας** (T σταθερό στο χώρο και στο χρόνο και P σταθερό και ομοιόμορφο στο χώρο και στο χρόνο).

Σε πολύ-συστατικά μείγματα (όπως αυτά που συναντώνται στην περίπτωση της καύσης η θερμοδυναμική ισορροπία προϋποθέτει, πέρα από θερμική και μηχανική, και χημική ισορροπία. **Η χημική ισορροπία επιτυγχάνεται όταν η χημική σύσταση δεν μεταβάλλεται στο χώρο και στο χρόνο.**

Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

Θεωρήστε ένα κλειστό σύστημα ενός πολυσυστατικού μείγματος που περιέχει **N χημικά είδη**.

Για αυτό το κλειστό σύστημα, ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής υπαγορεύει ότι κατά τη διάρκεια μιας απειροελάχιστης αλλαγής της κατάστασης του συστήματος, η ποσότητα θερμότητας που προστίθεται, δQ , το ποσό του παραγόμενου έργου, δW , και η αλλαγή της ενέργειας του συστήματος, dE , σχετίζονται ως εξής:

$$\delta Q = dE + \delta W$$

$$\delta Q = dE + p dV$$

$$TdS \geq \delta Q$$

$$dE \leq TdS - pdV$$

Η κατάσταση ενός απλού συμιεστού συστήματος καθορίζεται πλήρως μέσω δύο ανεξάρτητων ιδιοτήτων (όπως S και V),

$$E = E(S, V, N_i)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j(j \neq i)}} dN_i$$

Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{j(j \neq i)}} dN_i$$

όπου το N_i αντιπροσωπεύει τον αριθμό των γραμμομορίων του συστατικού i , με $i=1,2,\dots,N$. Η εξίσωση δείχνει ότι **η ενέργεια του συστήματος πολλαπλών συστατικών μπορεί να αλλάξει με τρεις διαφορετικούς τρόπους.**

$$T \equiv (\partial E / \partial S)_{V, N_i}$$

Ο τρίτος όρος υποδηλώνει ότι η ενέργεια του συστήματος μπορεί να αλλάξει ως αποτέλεσμα αλλαγών στη χημική σύσταση, διατηρώντας σταθερή την εντροπία και τον όγκο.

$$p \equiv -(\partial E / \partial V)_{S, N_i}$$

$$\mu_i \equiv (\partial E / \partial N_i)_{S, V, N_{j(j \neq i)}}$$

Χημικό δυναμικό συστατικού i
Μέτρο της χημικής ενέργειας του κάθε συστατικού

Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

$$dE \leq TdS - pdV$$

$$dE = TdS - pdv + \sum_i \mu_i dN_i$$



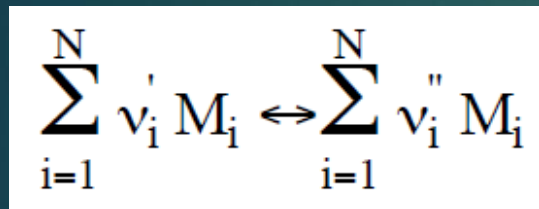
$$\sum_i \mu_i dN_i \leq 0$$

Θέλουμε τώρα να αναπτύξουμε ένα κριτήριο για την χημική ισορροπία (η σύνθεση του μείγματος δεν μεταβάλλεται στον χώρο και στο χρόνο)

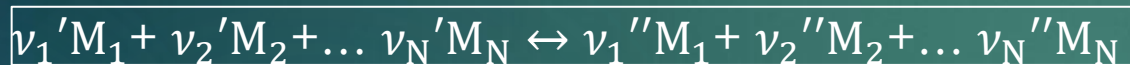
Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

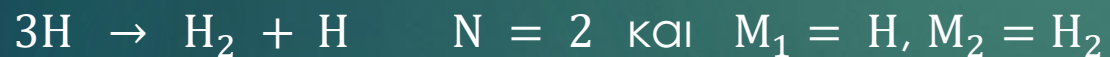
Κριτήριο χημικής ισορροπίας για μια “χημική αντίδραση” γενικού τύπου:



όπου M_i είναι το χημικό σύμβολο του συστατικού i και ν_i είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές.



Π.χ. για τις ακόλουθες αντιδράσεις:



$$\nu_1' = 3, \nu_1'' = 1, \nu_2' = 0, \nu_2'' = 1$$



$$\nu_1' = 2, \nu_1'' = 0, \nu_2' = 1, \nu_2'' = 0, \nu_3' = 0, \nu_3'' = 2$$

Η αρχή της διατήρησης των ατόμων υπαγορεύει ότι **οι διαφορικές μεταβολές των γραμμομορίων κάθε χημικού συστατικού από αντιδρώντα σε προϊόντα ή αντίστροφα, είναι ανάλογες με τις διαφορές των στοιχειομετρικών συντελεστών.**

$$dN_i/(\nu_i'' - \nu_i') = dN_j/(\nu_j'' - \nu_j') = J$$

όπου J είναι η μεταβλητή προόδου της αντίδρασης (reaction progress variable)

Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

$$\sum_i \mu_i dN_i \leq 0$$

$$\left[\sum_i \mu_i (v_i'' - v_i') \right] J \leq 0$$

$$dN_i/(v_i'' - v_i') = dN_j/(v_j'' - v_j') = J$$

Εάν η αντίδραση προχωρήσει αυθόρμητα προς τα εμπρός $J > 0$

$$\sum_i \mu_i (v_i'' - v_i') < 0$$

Εάν η αντίδραση προχωρήσει αυθόρμητα αντίστροφα $J < 0$

$$\sum_i \mu_i (v_i'' - v_i') > 0$$

Η συνθήκη για χημική ισορροπία, δηλαδή η συνθήκη για την οποία η αντίδραση ΔΕΝ προχωρά (αυθόρμητα) ούτε προς τα εμπρός ούτε προς τα πίσω

$$\sum_{i=1}^N \mu_i (v_i'' - v_i') = 0$$

Χημική Ισορροπία

Κριτήριο Χημικής ισορροπίας

$$\sum_{i=1}^N \mu_i (\nu_i'' - \nu_i') = 0$$

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^0(T) + R_u T \ln\left(\frac{p_i}{p^0}\right)$$

Το P_0 είναι η πίεση αναφοράς (1 atm), το P_i είναι η μερική πίεση του συστατικού i , ενώ το $\mu_i^0(T)$ είναι το χημικό δυναμικό στη θερμοκρασία T και στην πίεση αναφοράς P_0 (δηλαδή 1 atm).

Σε κατάσταση χημικής ισορροπίας και για πίεση αναφοράς 1 atm και την πίεση P_i σε ατμόσφαιρες έχουμε:

$$\prod_i p_i^{(\nu_i'' - \nu_i')} = K_p(T)$$

$$K_p(T) = \exp\left\{-\left[\sum_i (\nu_i'' - \nu_i') \mu_i^0(T)\right] / (R_u T)\right\}$$

Σταθερά χημικής ισορροπίας
για κάθε αντίδραση

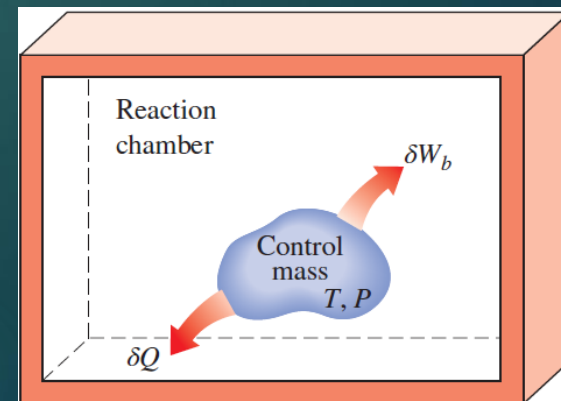
Χημική Ισορροπία μέσω της Συνάρτησης Gibbs

Εδώ θα χρησιμοποιήσουμε την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (Gibbs free energy) που ορίζεται ως:

$$G \equiv H - TS.$$

Θεωρούμε ένα κλειστό σύστημα σταθερής μάζας που βρίσκεται σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία. **Συνδυάζοντας το 1° και 2° θερμοδυναμικό αξίωμα** έχουμε:

$$\left. \begin{array}{l} \delta Q - P dV = dU \\ dS \geq \frac{\delta Q}{T} \end{array} \right\} dU + P dV - T dS \leq 0$$



Χημική Ισορροπία

$$dU + P dV - T dS \leq 0$$

Διαφορίζοντας την συνάρτηση Gibbs ($G = H - TS$) για σταθερή πίεση και θερμοκρασία έχουμε:

$$\begin{aligned}(dG)_{T,P} &= dH - TdS - SdT \\ &= (dU + PdV + \overset{0}{VdP}) - TdS - S\overset{0}{dT} \\ &= dU + PdV - TdS\end{aligned}$$

Από τις 2 παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι

$$(dG)_{T,P} \leq 0.$$

Επομένως μια χημική αντίδραση σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία θα προχωρά προς την κατεύθυνση μείωσης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Η αντίδραση θα σταματήσει και θα αποκατασταθεί η χημική ισορροπία όταν η συνάρτηση αποκτήσει μια ελάχιστη τιμή. Άρα προκύπτει το κριτήριο χημικής ισορροπίας ως:

$$(\Delta G)_{T,P} = 0$$

Η συνάρτηση Gibbs ($g = h - Ts$) ενός συστατικού σε μείγμα τέλειων αερίων:

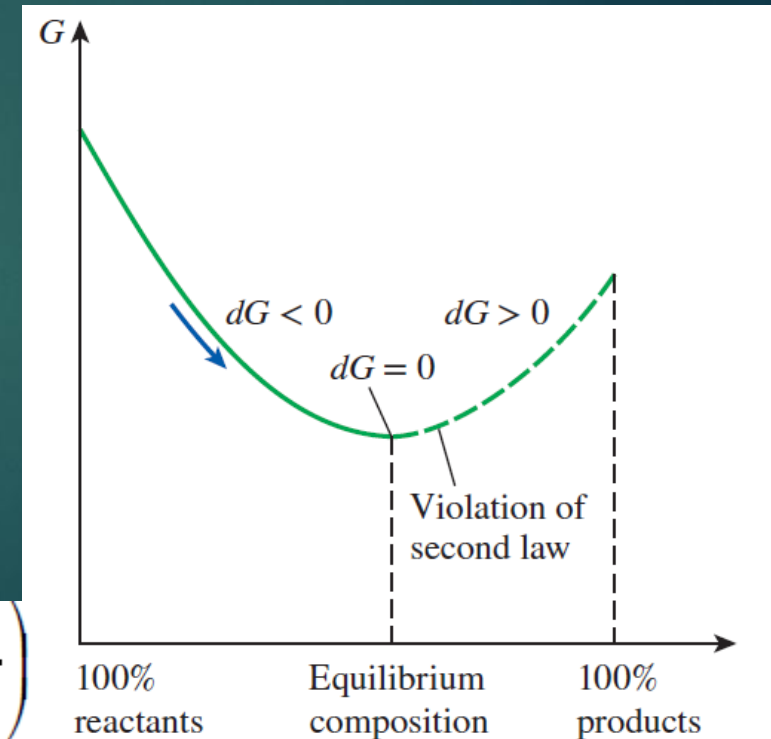
$$h = h_o + \int_{T_o}^T c_p(T) dT$$

$$s = s_o + \int_{T_o}^T \frac{c_p(T)}{T} dT - R_u \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)$$

Ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός συστατικού του μείγματος

$$g_{i,T} = g_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o)$$

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^o(T) + R_u T \ln\left(\frac{p_i}{p^o}\right)$$



Χημική Ισορροπία

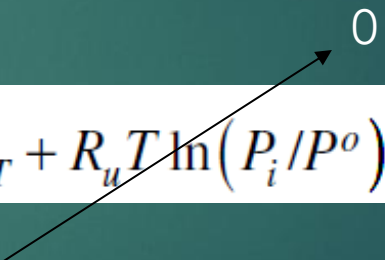
Η συνάρτηση Gibbs για ένα μείγμα τέλειων αερίων μπορεί να εκφραστεί ως:

$$G_{\text{mix}} = \sum N_i g_{i,T} = \sum N_i \left[g_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right]$$

όπου N_i ο αριθμός των mole του i συστατικού

Για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία σε κατάσταση χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$dG_{\text{mix}} = 0$$

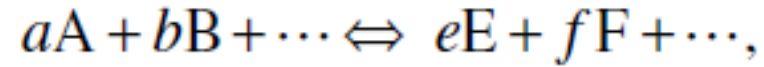
$$\sum dN_i \left[\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right] + \sum N_i d \left[\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right] = 0$$


$$dG_{\text{mix}} = 0 = \sum dN_i \left[\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right]$$

Χημική Ισορροπία

$$dG_{\text{mix}} = 0 = \sum dN_i \left[\bar{g}_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right]$$

Για μία γενική εξίσωση της μορφής:



Η μεταβολή των γραμμομορίων είναι ανάλογη του στοιχειομετρικού συντελεστή

$$\begin{array}{l} dN_A = -\kappa a \\ dN_B = -\kappa b \\ \vdots \\ dN_E = +\kappa e \\ dN_F = +\kappa f \\ \vdots \end{array}$$

$$dN_i/(\nu_i'' - \nu_i') = dN_j/(\nu_j'' - \nu_j') = J$$

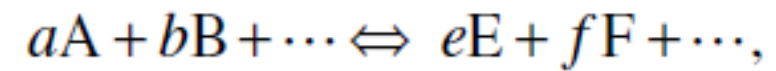
Αντικαθιστώντας στην εξίσωση

$$dG_{\text{mix}} = 0 = \sum dN_i \left[g_{i,T}^o + R_u T \ln(P_i/P^o) \right]$$

έχουμε:

$$\begin{aligned} & -a \left[g_{A,T}^o + R_u T \ln(P_A/P^o) \right] - b \left[g_{B,T}^o + R_u T \ln(P_B/P^o) \right] - \dots \\ & + e \left[g_{E,T}^o + R_u T \ln(P_E/P^o) \right] + f \left[g_{F,T}^o + R_u T \ln(P_F/P^o) \right] + \dots = 0 \end{aligned}$$

Χημική Ισορροπία



$$\begin{aligned} & -a \left[g_{A,T}^o + R_u T \ln(P_A/P^o) \right] - b \left[g_{B,T}^o + R_u T \ln(P_B/P^o) \right] - \dots \\ & + e \left[g_{E,T}^o + R_u T \ln(P_E/P^o) \right] + f \left[g_{F,T}^o + R_u T \ln(P_F/P^o) \right] + \dots = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & - \left(e g_{E,T}^o + f g_{F,T}^o + \dots - a g_{A,T}^o - b g_{B,T}^o - \dots \right) \\ & = R_u T \ln \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}} \end{aligned}$$

Ο όρος στην παρένθεση ονομάζεται πρότυπη κατάσταση μεταβολής της συνάρτησης Gibbs ΔG_T^o (standard-state Gibbs function change)

$$\Delta G_T^o = \left(e g_{E,T}^o + f g_{F,T}^o + \dots - a g_{A,T}^o - b g_{B,T}^o - \dots \right)$$

Ο όρος του $\ln$ ονομάζεται **σταθερά ισορροπίας (equilibrium constant) K_p** και ισούται με:

$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

Χημική Ισορροπία

Έτσι χημική ισορροπία για σταθερή πίεση και θερμοκρασία έχουμε όταν:

ή

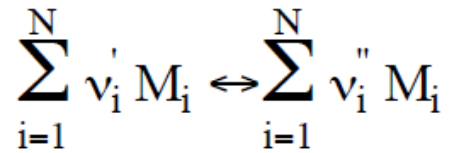
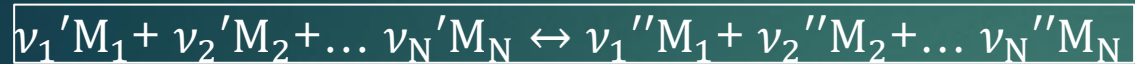
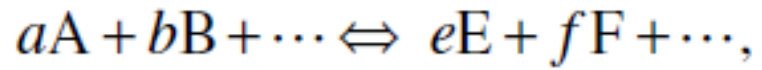
$$\Delta G_T^o = -R_u T \ln K_p$$

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$$

Η σχέση $K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$ μας οδηγεί στην σχέση

$$k_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R_u T}\right) = \exp\left(\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{R_u T}\right) = e^{-\Delta H^0 / R_u T} e^{\Delta S^0 / R_u}$$

Χημική Ισορροπία



Το M_i είναι το χημικό σύμβολο του συστατικού i και το ν_i είναι οι αντίστοιχοι στοιχειομετρικοί συντελεστές

$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

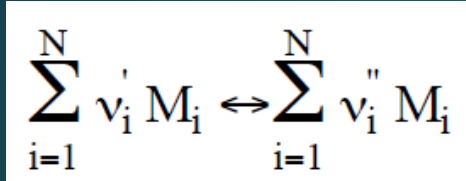
$$\prod_i p_i^{(\nu_i'' - \nu_i')} = K_p(T)$$

$$K_p = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R_u T}\right) = \exp\left(\frac{-(\Delta H^0 - T\Delta S^0)}{R_u T}\right) = e^{-\Delta H^0/R_u T} e^{\Delta S^0/R_u}$$

$$K_p(T) = \exp\left\{-\left[\sum_i (\nu_i'' - \nu_i') \mu_i^0(T)\right]/(R_u T)\right\}$$

Έτσι, **για κάθε αντίδραση** μπορεί να υπολογιστεί μια σταθερά ισορροπίας $K_p(T)$, η οποία με τη σειρά της μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη συσχέτιση των μερικών πιέσεων σε ισορροπία για όλα τα χημικά είδη που εμπλέκονται στην αντίδραση.

Χημική Ισορροπία



$$\prod_i p_i^{(\nu_i'' - \nu_i')} = K_p(T)$$

Ο δείκτης P στην σταθερά ισορροπίας K_p υποδηλώνει ότι στον υπολογισμό λαμβάνεται υπόψη η μερική πίεση. Αντίστοιχα ορίζεται και η σταθερά ισορροπίας K_c όπου γίνεται χρήση των γραμμομοριακών συγκεντρώσεων.

$$K_c(T) \equiv \prod_i c_i^{(\nu_i'' - \nu_i')} = \prod_i \left(\frac{p_i}{R_u T} \right)^{(\nu_i'' - \nu_i')} = \frac{\prod_i p_i^{(\nu_i'' - \nu_i')}}{\prod_i (R_u T)^{(\nu_i'' - \nu_i')}} = \frac{K_p(T)}{(R_u T)^{\sum_i (\nu_i'' - \nu_i')}}$$

$$\frac{P_i}{P_o} = \frac{\left(\frac{n_i}{V} \right) R_o \frac{T_i}{T_o}}{\left(\frac{n_o}{V} \right) R_o \frac{T_o}{T_o}} = \frac{\left(\frac{n_i}{V} \right)}{\left(\frac{n_o}{V} \right)} = \frac{C_i}{\sum_i C_i}$$

Χημική Ισορροπία

Παράδειγμα (Επίδραση πίεσης στην σύσταση των καυσαερίων)

Θεωρούμε την διάσπαση του CO₂ συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης. Να υπολογίσετε την σύσταση του μείγματος, δλδ γραμμομοριακά κλάσματα CO, CO₂ και O₂ υπο θερμοκρασίες 1500, 2000 και 2500K και πιέσεις 0.1, 1, 10 και 100atm

$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$$

Table 2.2 Equilibrium compositions at various temperatures and pressures for CO₂ ⇌ CO + ½O₂

	<i>P</i> = 0.1 atm	<i>P</i> = 1 atm	<i>P</i> = 10 atm	<i>P</i> = 100 atm
<i>T</i> = 1500 K, Δ <i>G</i> _{<i>T</i>} ^o = 1.5268 · 10 ⁸ J/kmol				
χ _{CO}	7.755 · 10 ⁻⁴	3.601 · 10 ⁻⁴	1.672 · 10 ⁻⁴	7.76 · 10 ⁻⁵
χ _{CO₂}	0.9988	0.9994	0.9997	0.9999
χ _{O₂}	3.877 · 10 ⁻⁴	1.801 · 10 ⁻⁴	8.357 · 10 ⁻⁵	3.88 · 10 ⁻⁵
<i>T</i> = 2000 K, Δ <i>G</i> _{<i>T</i>} ^o = 1.10462 · 10 ⁸ J/kmol				
χ _{CO}	0.0315	0.0149	6.96 · 10 ⁻³	3.243 · 10 ⁻³
χ _{CO₂}	0.9527	0.9777	0.9895	0.9951
χ _{O₂}	0.0158	0.0074	3.48 · 10 ⁻³	1.622 · 10 ⁻³
<i>T</i> = 2500 K, Δ <i>G</i> _{<i>T</i>} ^o = 6.8907 · 10 ⁷ J/kmol				
χ _{CO}	0.2260	0.1210	0.0602	0.0289
χ _{CO₂}	0.6610	0.8185	0.9096	0.9566
χ _{O₂}	0.1130	0.0605	0.0301	0.0145
<i>T</i> = 3000 K, Δ <i>G</i> _{<i>T</i>} ^o = 2.7878 · 10 ⁷ J/kmol				
χ _{CO}	0.5038	0.3581	0.2144	0.1138
χ _{CO₂}	0.2443	0.4629	0.6783	0.8293
χ _{O₂}	0.2519	0.1790	0.1072	0.0569



Η σύσταση των καυσαερίων σε κατάσταση
χημικής ισορροπίας

Χημική Ισορροπία

Η σύσταση των καυσαερίων σε κατάσταση χημικής ισορροπίας

Στόχος: Για ένα δεδομένο σύνολο αρχικών συνθηκών (δηλ. T, P, N_i) να προσδιοριστούν:

A) Η τελική θερμοκρασία

B) Η τελική σύσταση των προϊόντων

- Συνολικός αριθμός αγνώστων = $1 + (\text{Αριθμός προϊόντων})$
- Απαιτούνται $1 + (\text{Αριθμός προϊόντων})$ εξισώσεις

Προσεγγίσεις:

A) Υπολογισμοί «στο χέρι»

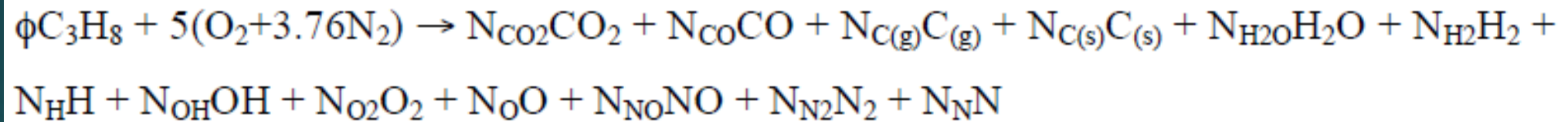
B) Λεπτομερείς υπολογισμοί με υπολογιστή

Γ) Διάκριση των συστατικών των προϊόντων σε Κύρια (**Major species**) και Δευτερεύοντα (**Minor Species**)

Χημική Ισορροπία

Η σύσταση των καυσαερίων σε κατάσταση χημικής ισορροπίας (Υπολογισμός στο χέρι)

Παράδειγμα: Πρέπει να προσδιοριστεί η σύνθεση των καυσαερίων ισορροπίας για ένα μείγμα προπανίου-αέρα (C_3H_8) με δεδομένο τον λόγο ισοδυναμίας Φ , καθώς και τα P και T . Σε αυτό το παράδειγμα, δεκατρία είδη θα επιτραπεί να συνυπάρχουν στα προϊόντα ισορροπίας.



Σε αυτό το πρόβλημα υπάρχουν **$N=13$ άγνωστες μοριακές συγκεντρώσεις**. Υπάρχουν τέσσερα άτομα (C,H,O,N) που οδηγούν στις ακόλουθες τέσσερις εξισώσεις:

$$N_{C,o} = 3\phi = N_{CO_2} + N_{CO} + N_{C(g)} + N_{C(s)}$$

$$N_{H,o} = 8\phi = 2N_{H_2} + 2N_{H_2O} + N_{OH} + N_H$$

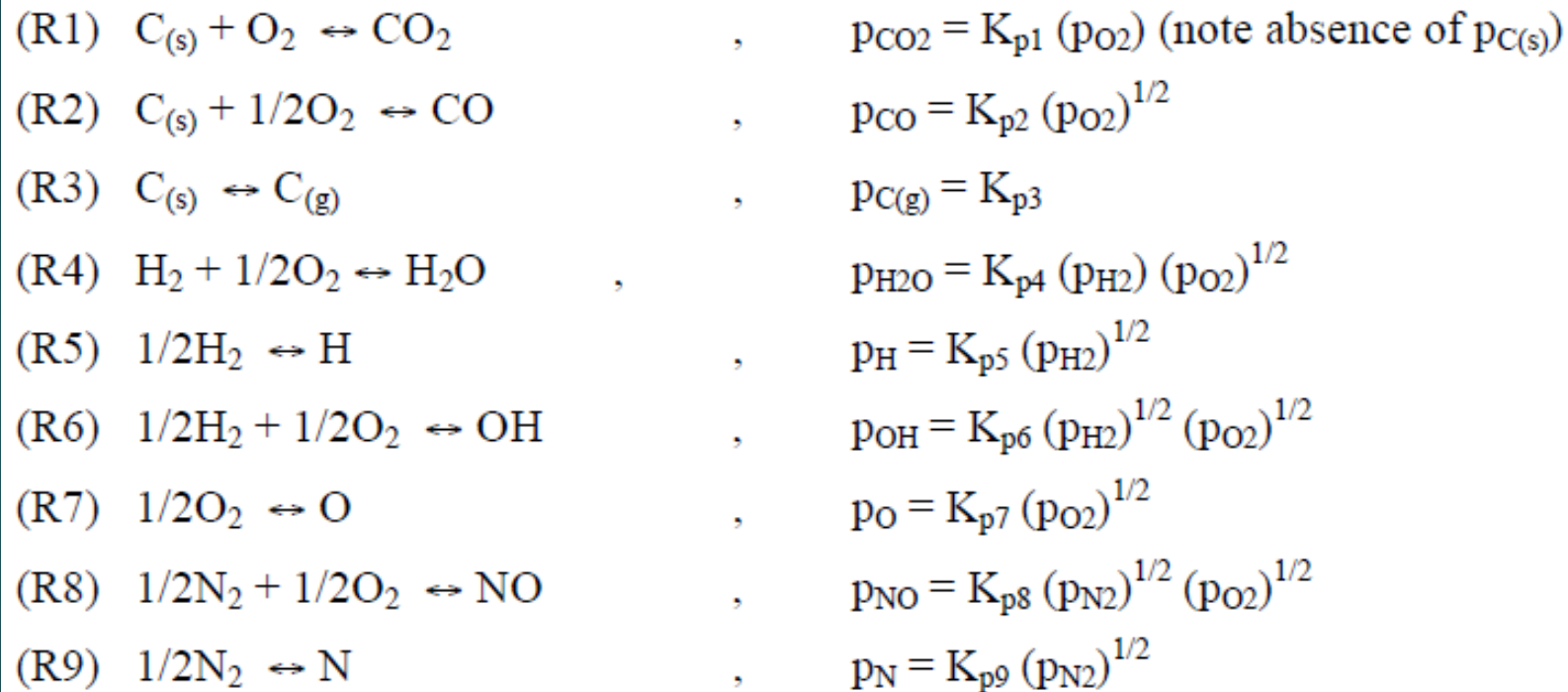
$$N_{O,o} = 10 = 2N_{O_2} + N_{H_2O} + 2N_{CO_2} + N_{CO} + N_{OH} + N_O + N_{NO}$$

$$N_{N,o} = 37.6 = 2N_{N_2} + N_N + N_{NO}$$

Χημική Ισορροπία

Η σύσταση των καυσαερίων σε κατάσταση χημικής ισορροπίας (Υπολογισμός στο χέρι)

Για να εξαχθούν οι υπόλοιπες $13 - 4 = 9$ εξισώσεις, πρέπει να σχηματιστούν 9 ανεξάρτητες χημικές εξισώσεις που να συσχετίζουν τα προϊόντα ισορροπίας και στη συνέχεια να ληφθούν υπόψη οι σταθερές ισορροπίας τους. Ένα πιθανό (αλλά όχι μοναδικό) σύνολο εξισώσεων είναι:



$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$$

Δεδομένου ότι οι άγνωστοι είναι τα γραμμομόρια N_i , για ένα ιδανικό αέριο έχουμε:

$$N_i = N \left(\frac{P_i}{P} \right) \text{ όπου } P = \sum P_i \text{ και } N = \sum N_i$$

Χημική Ισορροπία

Η σύσταση των καυσαερίων σε κατάσταση χημικής ισορροπίας Major-Minor Species Method

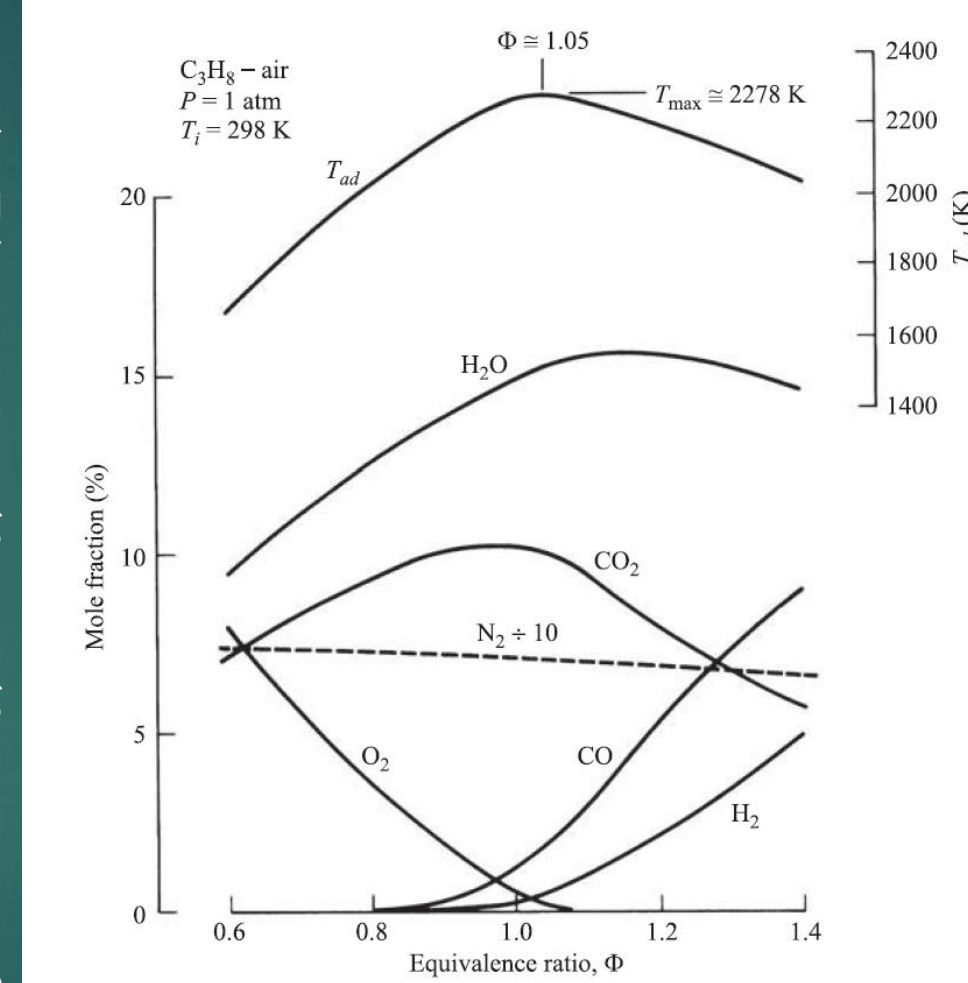
Κύρια Συστατικά (Major Species): Τα γραμμοριακά κλάσματα τους είναι **μεγαλύτερα από**, ας πούμε, **0,1 έως 1%**, έτσι ώστε η σύνθεσή τους να επηρεάζει τη συνολική κατάσταση των προϊόντων ισορροπίας.

Παράδειγμα: CO_2 , H_2O , CO , H_2 , N_2 και O_2

Ωστόσο, το H_2 και το CO μπορούν να θεωρηθούν ως δευτερεύοντα είδη για καύση με φτωχό καύσιμο (δηλαδή $\Phi < 1$).

Δευτερεύοντα συστατικά (Minor Species): Οι συγκεντρώσεις τους είναι **μικρότερες** από **0,1 έως 1%** και δεν έχουν αξιοσημείωτη επίδραση στην απελευθέρωση ενέργειας, καθώς και στη σύνθεση των κύριων ειδών.

Παραδείγματα είναι το H_2 και το CO υπό συνθήκες φτωχού καυσίμου (δηλαδή $\Phi < 1$), οι ρίζες και τα ίχνη ρύπων όπως τα NO_x .

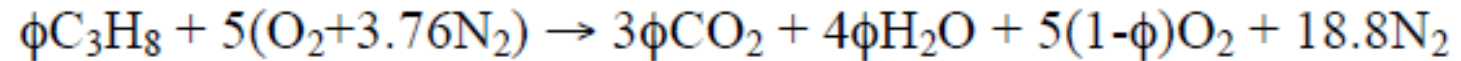


Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

Η προσέγγιση εξαρτάται από το αν $\Phi < 1$ ή $\Phi > 1$. Αρχικά, ας εξετάσουμε την περίπτωση $\Phi < 1$ για την καύση φτωχού μείγματος προπανίου - αέρα.

$\Phi < 1$



Διατήρηση μάζας ατόμων μπορώ να υπολογίσω στοιχειομετρικούς συντελεστές

Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

$\Phi > 1$



$$C: \quad 3\phi = a + b$$

$$H: \quad 8\phi = 2c + 2d$$

$$O: \quad 10 = 2a + b + c$$

$$a = -7\phi + 10 + d, \quad b = 10\phi - 10 - d, \quad c = 4\phi - d$$

Παραπάνω στοιχειομετρικούς συντελεστές απ' ότι άτομα, πράγμα που σημαίνει ότι **χρησιμοποιάστε μία επιπλέον εξίσωση για το d**.

Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

Αυτή η εξίσωση πρέπει να συσχετίζει τα προϊόντα ισορροπίας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η αντίδραση μετατόπισης “water-gas shift reaction”:



$$K_p(T) = (p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}) / (p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}) = (b \ c) / (a \ d)$$

Για δεδομένα Φ και T , αντικαθιστούμε a , b και c συναρτήσει του d στην έκφραση $K_p(T)$ και, επομένως, μπορούν να λυθούν ως προς το d .

Τα a , b και c υπολογίζονται στη συνέχεια με απλό τρόπο.

Ο υπολογισμός της σύνθεσης των δευτερευόντων συστατικών μπορεί να υπολογιστεί εύκολα μόλις προσδιοριστεί η σύνθεση των κύριων συστατικών.

$$a = -7\phi + 10 + d, \quad b = 10\phi - 10 - d, \quad c = 4\phi - d$$



$$k_P = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{R_u T}\right)$$

Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

Για παράδειγμα, εάν κάποιος θέλει να προσδιορίσει τη **σύνθεση του μείγματος των δευτερευόντων συστατικών όπως το CO και το NO για $\Phi < 1$** , τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι ακόλουθες εξισώσεις:



Γνωστά από ανάλυση Major species

Έτσι, **δεδομένων των T , p_{O_2} , p_{CO_2} και p_{N_2}** , υπολογίζω τις σταθερές ισορροπίας αυτών των αντιδράσεων και στη συνέχεια τα p_{CO} και p_{NO} μπορούν να υπολογιστούν εύκολα.

$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$$

Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

Θεωρείστε τώρα ένα μείγμα πλούσιο σε καύσιμο ($\Phi > 1$) και ζητείται να υπολογιστεί το NO . Το O_2 δεν θα εμφανιστεί ως προϊόν ισορροπίας.

Υπό αυτές τις συνθήκες, το p_{NO} μπορεί να υπολογιστεί λαμβάνοντας υπόψη οποιαδήποτε αντίδραση ισορροπίας μεταξύ του N_2 και οποιουδήποτε είδους που περιέχει O , όπως το



Γνωστά από ανάλυση Major species

$$K_p = \frac{(P_E/P^o)^e \cdot (P_F/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_A/P^o)^a \cdot (P_B/P^o)^b \cdot \text{etc.}}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G_T^o / R_u T)$$

Χημική Ισορροπία

Major-Minor Species Method

Βρείτε την γραμμομοριακή σύσταση των CO , H_2 και NO σε κατάσταση χημικής ισορροπίας για μείγμα CH_4 /αέρα και $\Phi=0,8$ σε πίεση 20atm και θερμοκρασία 1800K .

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Γενικές Παρατηρήσεις

Η T_{ad} είναι μια πολύ σημαντική συνολική ιδιότητα ενός αντιδρώντος μείγματος καθώς είναι:

- Ένα μέτρο της εξωθερμικότητας του μείγματος
- Ένα μέτρο της μέγιστης δυνατής αύξησης της θερμοκρασίας
- Σημαντική για κατά προσέγγιση εκτιμήσεις της τάσης των φλογών να διαδίδονται και να σβήνουν
- Σημαντική για την εκτίμηση της τάσης του μείγματος να σχηματίζει και να εκπέμπει ρύπους όπως αιθάλη, NOx, CO, UHC, κ.λπ.

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Θα ορίσουμε δύο αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας: **μία για καύση υπό σταθερή πίεση και μία για καύση υπό σταθερό όγκο.**

Αν ένα μείγμα καυσίμου – αέρα καίγεται αδιαβατικά **υπό σταθερή πίεση**, τότε η ολική ενθαλπία των αντιδρώντων στην αρχική κατάσταση τους (π.χ., υπό θερμοκρασία $T = 298K$ και πίεση $P = 1atm$) είναι ίση με την ολική ενθαλπία των προϊόντων στην τελική κατάσταση τους ($T = T_{ad}$, $P = 1atm$).

$$\cancel{Q} - W = \Delta U$$

$$U_{prod} - U_{reac} = -P(V_{prod} - V_{react})$$

$$U_{prod} + PV_{prod} = U_{reac} + PV_{react}$$

$$H_{reac}(T_i, P) = H_{prod}(T_{ad}, P)$$

και σε όρους ειδικών ενθαλπιών:

$$h_{reac}(T_i, P) = h_{prod}(T_{ad}, P)$$

$$\sum_{i=1}^{N_{react}} N_i [\overline{h_{f,i}^o}(T_{ref}) + \Delta \overline{h_{s,i}}(T_{react})] = \sum_{i=1}^{N_{prod}} N_i [\overline{h_{f,i}^o}(T_{ref}) + \Delta \overline{h_{s,i}}(T_{prod})]$$

Οι παραπάνω Εξισώσεις αποτελούν διατυπώσεις του 1^{ου} Θερμοδυναμικού Αξιώματος και ορίζουν την **αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας υπό σταθερή πίεση** (constant pressure adiabatic flame temperature).

$$h = u + Pv$$

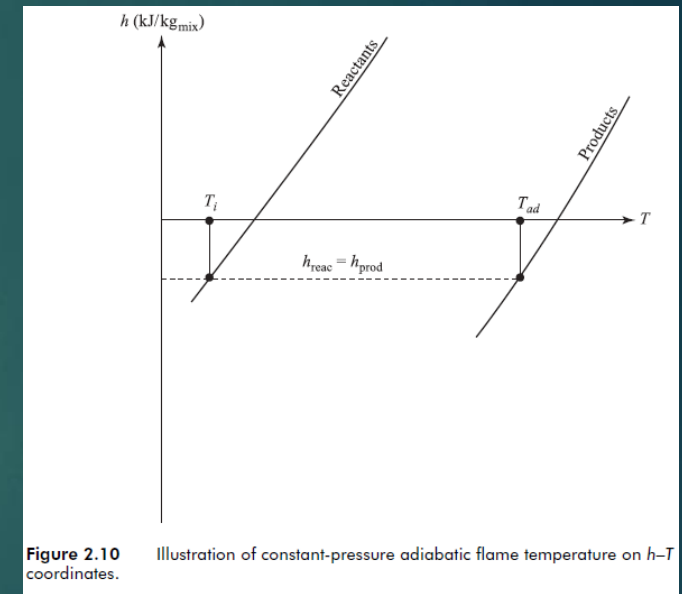


Figure 2.10
coordinates.

Illustration of constant-pressure adiabatic flame temperature on h-T

Αδιαβατικές Θερμοκρασίες φλόγας

Ας εξετάσουμε, τώρα, την έννοια της αδιαβατικής θερμοκρασίας φλόγας υπό σταθερό όγκο (constant volume adiabatic flame temperature), η οποία είναι χρήσιμη για την ανάλυση ενός κύκλου Otto. Σύμφωνα με το 1ο Θερμοδυναμικό Αξίωμα

$$\cancel{\dot{Q}} - \cancel{\dot{W}} = \Delta U$$
$$\Delta U = 0$$

$$u = h - Pv$$

$$U_{\text{reac}}(T_{\text{init}}, P_{\text{init}}) - U_{\text{prod}}(T_{\text{ad}}, P_{\text{fin}}) = 0$$

$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{init}} - P_{\text{fin}}) = 0$$

Με εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων απαλείφονται οι όροι PV :

$$P_{\text{init}}V = \sum_{\text{reac}} N_i R_u T_{\text{init}} = N_{\text{react}} R_u T_{\text{init}}$$

$$P_{\text{fin}}V = \sum_{\text{prod}} N_i R_u T_{\text{ad}} = N_{\text{prod}} R_u T_{\text{ad}}$$

Αδιαβατικές Θερμοκρασίες φλόγας

επομένως:

$$H_{reac} - H_{prod} - R_u(N_{reac}T_{init} - N_{prod}T_{ad}) = 0$$

Η εξίσωση μπορεί να διατυπωθεί εναλλακτικά ανά μονάδα μάζας μείγματος, διαιρώντας την με τη μάζα του μείγματος και με δεδομένο ότι $\frac{m_{mix}}{N_{reac}} = MW_{reac}$ και $\frac{m_{mix}}{N_{prod}} = MW_{prod}$, ώστε τελικά να γράψουμε:

$$h_{reac} - h_{prod} - R_u \left(\frac{T_{init}}{MW_{reac}} - \frac{T_{ad}}{MW_{prod}} \right) = 0$$

Παράδειγμα

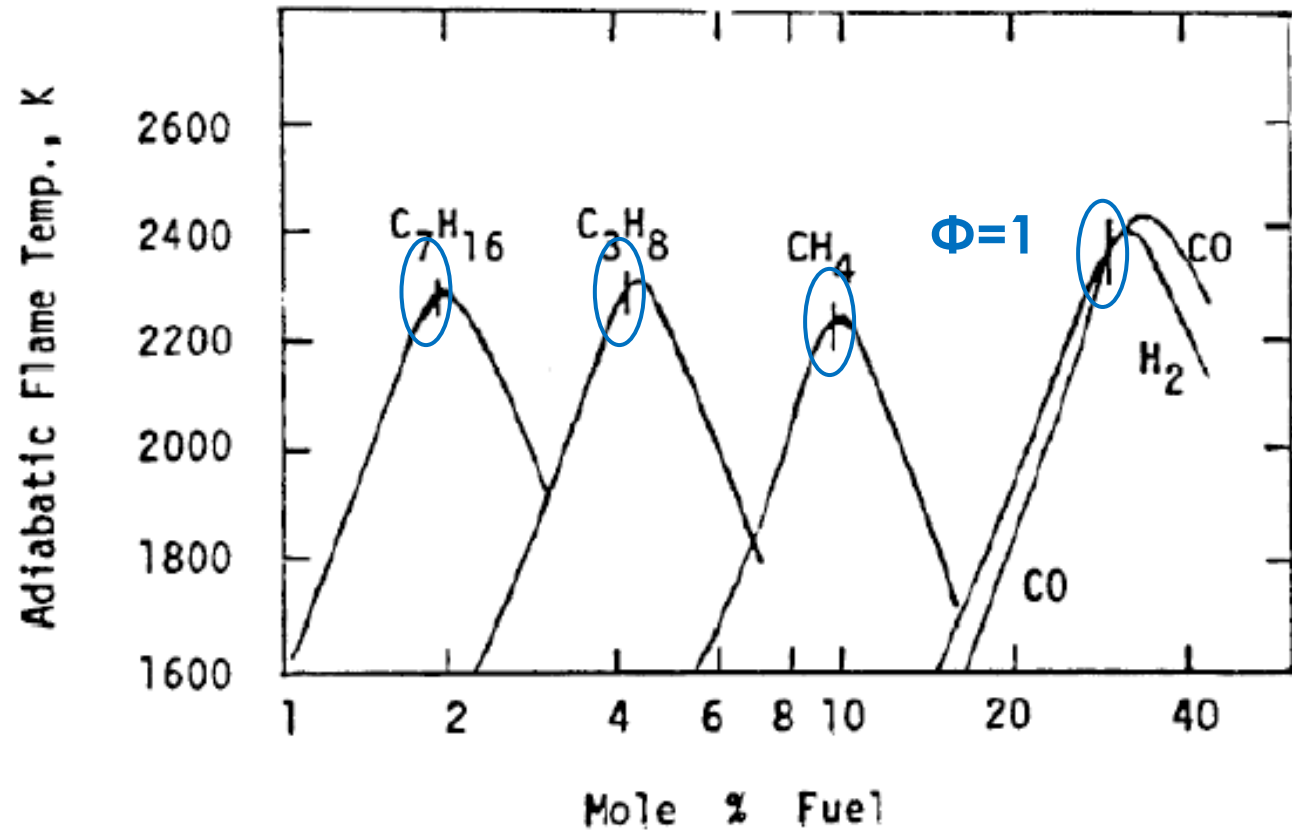
Υπολογίστε την αδιαβατική θερμοκρασία της στοιχειομετρικής καύσης μεθανίου αέρα, που λαμβάνει χώρα σε σταθερή πίεση. Η πίεση είναι 1 atm και η αρχική θερμοκρασία 298K.

Η καύση θεωρείται πλήρης: Το μείγμα προϊόντων αποτελείται από CO_2 , H_2O και N_2

Species	Enthalpy of Formation @ 298 K $\bar{h}_{f,i}^o$ (kJ/kmol)	Specific Heat @ 1200 K $\bar{c}_{p,i}$ (kJ/kmol-K)
CH ₄	-74,831	—
CO ₂	-393,546	56.21
H ₂ O	-241,845	43.87
N ₂	0	33.71
O ₂	0	—

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Πως μπορώ να μεταβάλω την T_{ad}



Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση της πίεσης στην σύσταση του μείγματος

Υποθέστε ότι το CO και το H_2O αντιδρούν υπό δεδομένη θερμοκρασία για να μας δώσουν CO_2 και H_2 , και έχει επιτευχθεί ισορροπία.



Για την αντίδραση (σε ισορροπία) ισχύει:

$$K_p(T) = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}}$$

Η συνολική πίεση είναι p_t και $p_i = X_i p_t$

Πηγαίνω από την 1 atm στις 50 atm

$$K_p(T) = \frac{X_{CO} X_{H_2O}}{X_{CO_2} X_{H_2}} \frac{p_t^2}{p_t^2} = \frac{X_{CO} X_{H_2O}}{X_{CO_2} X_{H_2}}$$

$$\prod_i p_i^{(v_i'' - v_i')} = K_p(T)$$

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση πίεσης στην σύσταση του μείγματος

- Τα προϊόντα της καύσης περιέχουν σημαντικές ποσότητες H_2O και CO_2 .
- Σε υψηλές θερμοκρασίες (που είναι τυπικές της καύσης) το H_2O και το CO_2 διασπώνται ως εξής:



- Η διάσπαση είναι μια εξαιρετικά ενδόθερμη διαδικασία.
 - Μειώνει την T_{ad}
 - Μετατρέπει την αισθητή ενθαλπία σε ενθαλπία σχηματισμού
- Οι επιδράσεις του λόγου ισοδυναμίας και της πίεσης είναι πολύ σημαντικές!

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση πίεσης στην σύσταση του μείγματος



Για δεδομένη T

$$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}} [p_{\text{O}_2}]^{1/2}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{X_{\text{CO}} [X_{\text{O}_2}]^{1/2}}{X_{\text{CO}_2}} \frac{p_t [p_t]^{1/2}}{p_t} = \frac{X_{\text{CO}} [X_{\text{O}_2}]^{1/2}}{X_{\text{CO}_2}} p_t^{1/2}$$

- Η αύξηση της πίεσης καταστέλλει τη διάσπαση για την ίδια T!
- Η μείωση της πίεσης ευνοεί τη διάσπαση για την ίδια T!

$$\prod_i p_i^{(v_i'' - v_i')} = K_p(T)$$

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση θερμοκρασίας στην σύσταση του μείγματος



Για δεδομένη P

- Ως αποτέλεσμα, ο βαθμός διάσπασης του CO_2 αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, και αντίστοιχα η συγκέντρωσή του CO_2 μειώνεται ενώ οι συγκεντρώσεις του CO και του O_2 αυξάνονται.

Table 2.2 Equilibrium compositions at various temperatures and pressures for $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$

	$P = 0.1 \text{ atm}$	$P = 1 \text{ atm}$	$P = 10 \text{ atm}$	$P = 100 \text{ atm}$
$T = 1500 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 1.5268 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	$7.755 \cdot 10^{-4}$	$3.601 \cdot 10^{-4}$	$1.672 \cdot 10^{-4}$	$7.76 \cdot 10^{-5}$
χ_{CO_2}	0.9988	0.9994	0.9997	0.9999
χ_{O_2}	$3.877 \cdot 10^{-4}$	$1.801 \cdot 10^{-4}$	$8.357 \cdot 10^{-5}$	$3.88 \cdot 10^{-5}$
$T = 2000 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 1.10462 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.0315	0.0149	$6.96 \cdot 10^{-3}$	$3.243 \cdot 10^{-3}$
χ_{CO_2}	0.9527	0.9777	0.9895	0.9951
χ_{O_2}	0.0158	0.0074	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$1.622 \cdot 10^{-3}$
$T = 2500 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 6.8907 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.2260	0.1210	0.0602	0.0289
χ_{CO_2}	0.6610	0.8185	0.9096	0.9566
χ_{O_2}	0.1130	0.0605	0.0301	0.0145
$T = 3000 \text{ K}, \Delta G_T^\circ = 2.7878 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$				
χ_{CO}	0.5038	0.3581	0.2144	0.1138
χ_{CO_2}	0.2443	0.4629	0.6783	0.8293
χ_{O_2}	0.2519	0.1790	0.1072	0.0569

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση αποσύνθεσης στην αδιαβατική θερμοκρασία φλόγας



CH ₄ /air	p=0.1 atm	p=1.0 atm	p=10 atm	p=50 atm
φ=0.6	1668	1669	1670	1670
φ=1.0	2169	2230	2273	2293
φ=1.6	1830	1832	1833	1833

H ₂ /air	p=0.1 atm	p=1.0 atm	p=10 atm	p=50 atm
φ=0.4	1428	1428	1428	1428
φ=1.0	2300	2387	2447	2475
φ=3.0	1768	1771	1771	1772

Αδιαβατικές θερμοκρασίες φλόγας

Επίδραση καυσίμου

Αλκάνια: Παρόμοιες τιμές T_{ad}

$$T_{ad_{\text{αλκανίων}}} < T_{ad_{\text{αλκενίων}}} < T_{ad_{\text{ακετυλενίων}}}$$

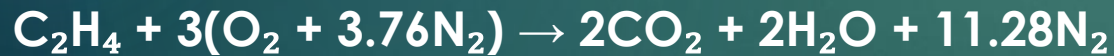
Η T_{ad} μεγιστοποιείται σε:

- $\phi \approx 1.05$ για αλκάνια όπως το C_2H_6
- $\phi \approx 1.10$ για αλκένια όπως το C_2H_4
- $\phi \approx 1.30$ για ακετυλένια όπως το C_2H_2



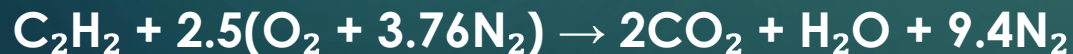
➤ LHV = 1426kJ/mol

➤ N_{prod} : 18.16



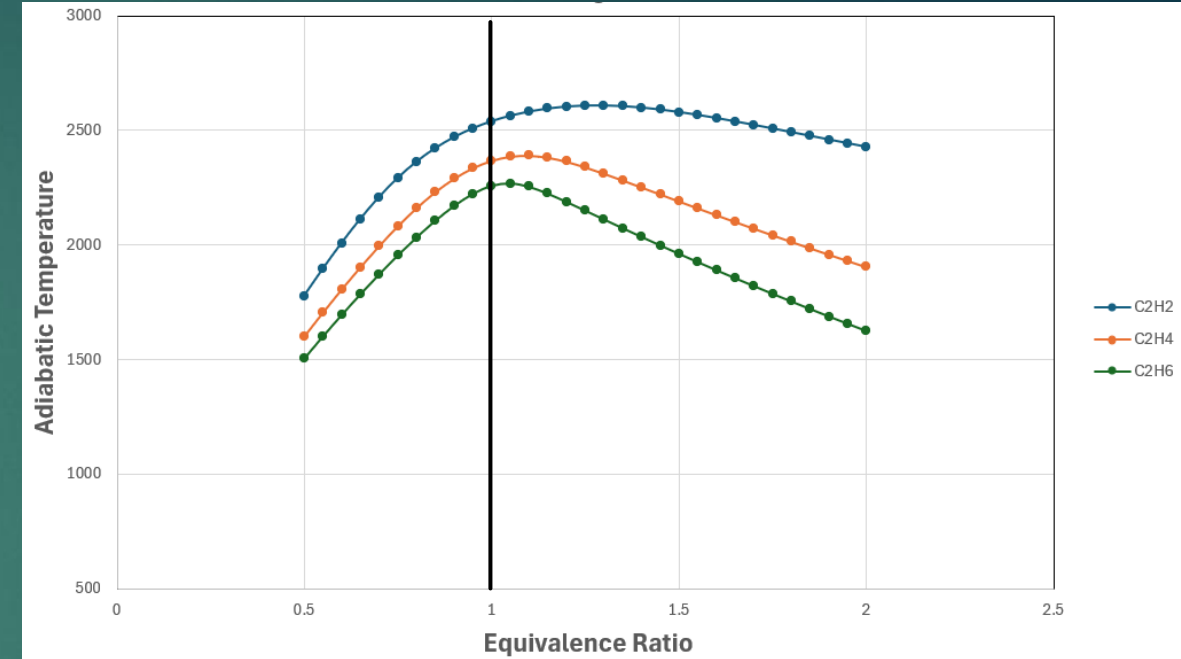
➤ LHV = 1380kJ/mol

➤ N_{prod} : 15.28



➤ LHV = 1301kJ/mol

➤ N_{prod} : 12.4



Επίδραση Λόγου Ισοδυναμίας (Φ) στην T_{ad}

- ❑ Η T_{ad} μεταβάλλεται μη μονότονα με το Φ
- ❑ Ελλείψει διάσπασης CO_2 και H_2O , η μέγιστη T_{ad} θα πρέπει να αναμένεται σε $\Phi = 1$
- ❑ Για $\Phi < 1$ και $\Phi > 1$, η αραίωση των καυσαερίων θα πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερο T_{ad}
- ❑ Για $\Phi < 1$, η αραίωση των καυσαερίων προκύπτει από το επιπλέον O_2 που δεν μπορεί να αντιδράσει και «αραιώνει» το σύστημα
- ❑ Για $\Phi > 1$, το φαινόμενο «αραίωσης καυσίμου» είναι πιο ανεπαίσθητο
 - i. Το καύσιμο αντιδρά και παράγει CO και H_2 (το O_2 δεν είναι διαθέσιμο)
 - ii. Καθώς το Φ αυξάνεται, το CO και το H_2 γίνονται «κύρια είδη»
 - iii. Μεγάλες συγκεντρώσεις CO και H_2 καταστέλλουν την T_{ad} καθώς «παγιδεύουν» αισθητή ενέργεια

Επίδραση Λόγου Ισοδυναμίας (Φ) στην T_{ad}

