

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

Για την αξιολόγηση μιας διεργασίας καύσης οι πιο ουσιώδεις παράμετροι που χρειάζονται είναι οι θερμοκρασίες και συνθέσεις των προϊόντων σε συνθήκες (θερμοδυναμικής) ισορροπίας. Οι συνθήκες ισορροπίας πριν και μετά την καύση μας δίνουν απλές σχέσεις ενεργειακού και μαζικού ισολογισμού. Αν δε, όλη η ενέργεια που εκλύεται στην διεργασία της καύσης χρησιμοποιηθεί για να αυξήσει την θερμοκρασία των προϊόντων, η θερμοκρασία καλείται "Θερμοκρασία Αδιαβατικής Φλόγας" (Adiabatic Flame Temperature). Η θερμοκρασία αυτή είναι και το ανώτερο όριο για την θερμοκρασία των καυσαερίων. Μέσω της θερμοχημείας λοιπόν, μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια, σύνθεση και θερμοκρασία των προϊόντων μιας καύσης.

3.1 ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ (HEATS OF REACTION AND FORMATION)

Όλες οι χημικές αντιδράσεις συνοδεύονται από έκλυση ή αναρρόφηση ενέργειας, που εμφανίζεται συνήθως με την μορφή της θερμότητας.

Σε συνθήκες ροής, με σταθερή κινητική και δυναμική ενέργεια χωρίς την παραγωγή έργου, η προστιθέμενη θερμότητα (Q) αυξάνει την ενθαλπία του ρεύματος (ΔH). Αν εκλύεται θερμότητα λόγω των χημικών αντιδράσεων, τότε

$$Q = \Delta H$$

Για ένα σύστημα το οποίο μεταβάλλεται από μια κατάσταση A, με χημική αντίδραση, σε μια κατάσταση B ο πρώτος νόμος της θερμοδυναμικής μας δίνει (Εν απουσία μεταβολής κινητικής και δυναμικής ενέργειας και για σύστημα χωρίς ροή. Επίσης περιορίζουμε την μελέτη μας σε σύστημα με σταθερή αρχική και τελική θερμοκρασία (είναι δυνατόν όλη η εκλυόμενη ενέργεια να φύγει από το σύστημα χωρίς αύξηση της θερμοκρασίας του): $dU = \delta Q - \delta W$.

α) για αντίδραση υπό σταθερή πίεση έχουμε : $Q_p = \Delta U + P\Delta V$ και για μεταβολή από κατάσταση A στην B έχουμε :

$$Q_p = (U_B - U_A) + P(V_B - V_A) = H_B - H_A = \Delta H_p$$

β) για αντίδραση υπό σταθερό όγκο : $Q_v = \Delta U_v$

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι ιδανικά αέρια τα U και H δεν εξαρτώνται από την πίεση και τον όγκο και μπορούμε να μη χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες p και v αλλά μπορούμε να γράψουμε ΔH_T και ΔU_T . Από τον ορισμό της ενθαλπίας έχουμε $\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV)_T$. Αν υποθέσουμε σταθερή πίεση τότε $\Delta H_T = \Delta U_T + P(\Delta V)_T$. Από την καταστατική εξίσωση των αερίων μπορούμε να γράψουμε για την αρχική (A) και τελική (B) κατάσταση:

$$PV_A = n_A R_u T \quad \text{και} \quad PV_B = n_B R_u T \quad \text{και} \quad P(\Delta V)_T = (n_A - n_B) R_u T \quad \text{ή}$$

$\Delta H_T = \Delta U_T + (\Delta n) R_u T$. Για τις περισσότερες αντιδράσεις η ενθαλπία και η ενέργεια κατά την αντίδραση είναι της τάξης των δεκάδων Kcal ενώ η μεταβολή των moles κάνει τον όρο $\Delta n R T$ της τάξης των 200 cal. Έτσι συχνά η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και ενέργειας αγνοείται και αντ'αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο όρος θερμότητα αντίδρασης. Οι ανωτέρω όροι θα καθοριστούν σε πιο συγκεκριμένη βάση παρακάτω. Η ενθαλπία (ΔH) αντίδρασης είναι πιο ακριβής όρος για τις ισοβαρείς μεταβολές και η ενέργεια (ΔU) αντίδρασης για τις ισόογκες μεταβολές.

α) ΕΝΘΑΛΠΙΑ (ΕΝΕΡΓΕΙΑ-ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ) ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ.

Η κανονική ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού (standard heat of formation) ορίζεται ως η αύξηση (ελάττωση) της ενθαλπίας όταν 1 mole ουσίας σχηματίζεται σε σταθερή πίεση από τα στοιχεία του τα οποία είναι σε κατάσταση αναφοράς 298 K και 1 atm. Συμβολίζεται με $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (kcal/mole) και ο υποδείκτης ο υποδηλώνει την κανονική κατάσταση ή κατάσταση αναφοράς και για τα προϊόντα και για τα αντιδρώντα. Με αλλά λόγια τα προϊόντα πρέπει και αυτά να είναι σε κανονική θερμοκρασία

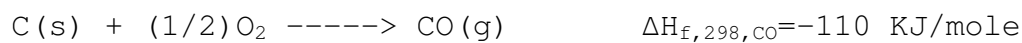
Π.χ.



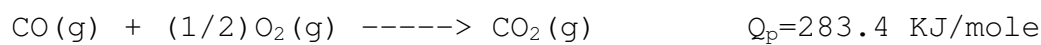
(s=solid-στερεό, g=gas-αεριο, l=liquid-υγρό)

(η ενθαλπία σχηματισμού του CO_2 είναι αρνητικό μέγεθος διότι η

αντίδραση είναι εξώθερμη και θερμότητα πρέπει να απαχθεί από το σύστημα για να διατηρηθεί μια ισόθερμη διαδικασία).



Στην αντίδραση όμως



το Q_p δεν εκφράζει την ενθαλπία σχηματισμού γιατί το αντιδρών CO δεν είναι στοιχείο.

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών των σχέσεων της θερμοχημείας το θερμοδυναμικό σύστημα είναι κλειστό και οι εξισώσεις χρησιμοποιούν παραμέτρους με αναφορά στα moles (KJ/mole).

Επι πλέον χρησιμοποιείται μια κανονική κατάσταση αναφοράς (standard state) και όλες οι ενέργειες υπολογίζονται σε σχέση με την ενέργεια (του συστατικού ή του μίγματος) στην κατάσταση αναφοράς. Για τα αέρια η κανονική κατάσταση (σε σχέση με την πραγματική κατάσταση του αερίου) είναι αυτή στην ίδια θερμοκρασία που είναι το αέριο και σε πίεση 1 atm (1.013 bar) και στην οποία κατάσταση μπορεί να φθάσει το αέριο υπακούοντας την καταστατική εξίσωση των τέλειων αερίων. Για τα υγρά και στερεά η κατάσταση αναφοράς είναι αυτή που βρίσκεται το υλικό αλλά σε πίεση 1atm. Εν γένει όμως η κατάσταση αναφοράς καθορίζεται στους 298K.

β) ΕΝΘΑΛΠΙΑ (ΕΝΕΡΓΕΙΑ) ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Η ενέργεια που εκλύεται (ή απορροφάται) σε μια χημική αντίδραση μετρημένη σε σχέση με τις καταστάσεις αναφοράς των προϊόντων και των αντιδρώντων ουσιών καλείται ενθαλπία (ενέργεια/θερμότητα) αντίδρασης (enthalpy-energy-heat of reaction). Η θερμότητα αντίδρασης ορίζεται (και υπολογίζεται πειραματικά) συνήθως σε: (1) ισόογκη και ισόθερμη ή (2) σε ισοβαρή και ισόθερμη χημική αντίδραση. Στην πράξη χρησιμοποιείται και ο όρος θερμογόνο δύναμη για το εκλυόμενο ποσό θερμότητας κατά την ΠΛΗΡΗ καύση μιας ουσίας (καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση).

Ο ενδείκτης H_T αφορά την ενθαλπία σε κατάσταση αναφοράς ($^\circ$) και για θερμοκρασία T(K). Για 1 mole αερίου ισχύει η εξίσωση

$$PV=RT \quad (3.1)$$

$$\text{και } H^{\circ}=U^{\circ}+RT \quad (3.2)$$

$$\text{και φυσικά } H_o^{\circ}=U_o^{\circ} \text{ στους } T=0K \quad (3.3)$$

$$(H^{\circ}_T-H^{\circ}_o) = (U^{\circ}_T-U^{\circ}_o) +RT \quad (3.4)$$

Η διαφορά ΔU για τέλεια αέρια υπολογίζεται μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Είναι γνωστό από την θερμοδυναμική ότι η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του υλικού που υποβάλλεται στη διεργασία. Έστω λοιπόν ότι ένα μίγμα αντιδρώντων ουσιών ξεκινά από την κατάσταση (1) και φθάνουν τα προϊόντα της χημικής τους αντίδρασης στην κατάσταση (2) με δύο τρόπους.

Στην πρώτη περίπτωση έχουμε θέρμανση των ουσιών μέχρι την θερμοκρασία T_1 και αντίδραση με έκλυση θερμότητας λόγω της αντίδρασης (στην τελική θερμοκρασία T_1), $\Delta H_{R,T_1}$. Στην δεύτερη περίπτωση, έχουμε αντίδραση σε θερμοκρασία T_o , έκλυση θερμότητας $\Delta H_{R,T_o}$ και θέρμανση των προϊόντων στην θερμοκρασία T_1 .

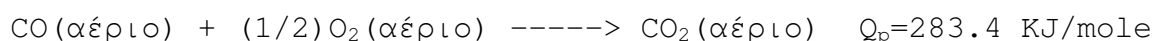
Έτσι έχουμε:

(Μεταβολή θερμότητας) $\delta_{\text{διαδρομή A}}$ = (Μεταβολή θερμότητας) $\delta_{\text{διαδρομή B}}$ ή

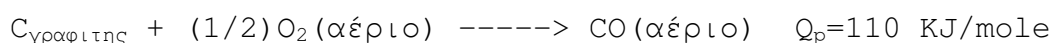
$$\begin{aligned} \sum_{\alpha.o} n_j [(H_{T_1}^{\circ} - H_o^{\circ}) - (H_{T_o}^{\circ} - H_o^{\circ})]_j + \Delta H_{R,T_1} &= \\ = \Delta H_{R,T_o} + \sum_{\pi\rho} n_i [(H_{T_1}^{\circ} - H_o^{\circ}) - (H_{T_o}^{\circ} - H_o^{\circ})]_i & \quad (3.5) \end{aligned}$$

όπου n_i και n_j είναι ο αριθμός των moles των αντιδρώντων ουσιών j και των κάθε προϊόντων i . Για να υπολογίσουμε την H_{T_1} λοιπόν, χρειαζόμαστε τα $\Delta H_{R,T}$. Η T_o είναι η θερμοκρασία της κανονικής κατάστασης.

Στην πράξη δεν απαιτείται η γνώση των $\Delta H_{R,T}$ για όλες τις αντιδράσεις. Αντι αυτού, μπορούμε να κάνουμε χρήση του νόμου πρόσθεσης των θερμοτήτων των αντιδράσεων (Law of Heat Summation). Για παράδειγμα έστω ότι γνωρίζουμε τις παρακάτω δύο περιπτώσεις



Αν αφαιρέσουμε τις δύο παραπάνω εξισώσεις έχουμε



Επομένως γνωρίζοντας τα Q_p λίγων αντιδράσεων μπορούμε να

υπολογίσουμε τα αντίστοιχα Q_p πολλών άλλων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ενέργειας σχηματισμού (heat of formation).

Από τα παραπάνω έχουμε

$$(\Delta H_f)_{298,CO_2} = -393.4 \text{ KJ/mole}$$

και

$$(\Delta H_f)_{298,CO} = -110 \text{ KJ/mole}$$

Τα βασικά (ατομικά) συστατικά έχουν μηδενική ενέργεια σχηματισμού, δηλ.

$$(\Delta H_f)_{298,O_2} = (\Delta H_f)_{298,H_2} = (\Delta H_f)_{298,C} = (\Delta H_f)_{298,N_2} = 0$$

Η ενέργεια της αντίδρασης ($\Delta H_{R,T}$) συνδέεται με τις παραπάνω ενέργειες σχηματισμού μέσω της παρακάτω σχέσης

$$\Delta H_{R,T} = \sum n_i (\Delta H_f^o)_{T,i} - \sum n_j (\Delta H_f^o)_{T,j} = -Q_p \quad (3.6)$$

Για τα συστατικά που συνήθως συμμετέχουν στην καύση υδρογοναθράκων, οι τιμές των ΔH_f δίνονται στον κατάλογο JANAF με θερμοκρασία αναφοράς τους 298K. Για να υπολογίσουμε το $\Delta H_{R,T}$ σε άλλη θερμοκρασία κάνουμε χρήση της εξίσωσης (3.5) και των πινάκων του Παράρτηματος 5.

γ) ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΣ ΔΥΝΑΜΗ (ΕΝΕΡΓΕΙΑ) ΚΑΥΣΙΜΟΥ (HEATING OR CALORIFIC VALUE)

Η καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση κατά την οποία απελευθερώνεται ενέργεια (θερμότητα). Πολλές φορές στην καύση οι μεταβολές ενέργειας εκφράζονται σε σχέση με την θερμογόνο ενέργεια του καυσίμου (ΘΕΚ) η οποία έχει στενή (είναι πιο ειδική έννοια) σχέση με την ενέργεια αντίδρασης. Θερμογόνος ενέργεια του καυσίμου ορίζεται η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση του καυσίμου όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν και επανέλθουν στην αρχική θερμοκρασία. Είναι φανερό ότι για να ορίσουμε πλήρως την ΘΕΚ πρέπει να καθορίσουμε τον τρόπο που λαμβάνει χώρα η καύση (και η ψύξη). Στις πρακτικές εφαρμογές μας ενδιαφέρουν δύο περιπτώσεις: η υπό σταθερό όγκο και η υπό σταθερή πίεση (κεφ.3.1), Q_v και Q_p . Ο υπολογισμός τους γίνεται σε ειδικές συσκευές, τα καλορίμετρα, υπό σταθερό όγκο ($Q_v=U_p-U_R$)

ή σταθερή πίεση ($Q_p = H_p - H_R$).

Τα καύσιμα που συνήθως χρησιμοποιούνται περιέχουν H_2 και επομένως τα προϊόντα (P) θα περιέχουν H_2O που μπορεί να είναι στην αέρια ή στην υγρή κατάσταση ή να βρίσκεται ως μίγμα υγρού-αερίου (ατμών). Όταν το νερό που σχηματίζεται κατά την καύση του H_2 συμπυκνώνει, τότε εκλύεται ένα ποσό θερμότητας το οποίο θα μετρηθεί στο καλορίμετρο που θα δείξει μια μεγαλύτερη ΘΕΚ από την περίπτωση που το νερό βρίσκεται στην αέρια φάση. Έτσι πρέπει να καθορίσουμε δύο ΘΕΚ την ανώτερη $Q_{p,gross}$, $Q_{v,gross}$ και την κατώτερη $Q_{p,net}$, $Q_{v,net}$ που αντιστοιχούν στην πλήρη συμπύκνωση του νερού των προϊόντων της καύσης και στην περίπτωση που το νερό είναι στην αέρια φάση αντίστοιχα. Συνήθως αυτή που χρησιμοποιείται στους τεχνικούς υπολογισμούς είναι η $Q_{p,net}$. Η $Q_{p,net}$ είναι περίπου ίση με την $\Delta H_{R,T}$. Η έλλειψη απόλυτης ακριβείας οφείλεται στις μικρές απώλειες θερμότητας του καλορίμετρου και στις αποκλίσεις από την θερμοκρασία αναφοράς 298K. Μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου ενέργειας αν γνωρίζουμε από πίνακες την ενθαλπία ή εσωτερική ενέργεια που είναι απαραίτητη για την μετατροπή του νερού σε κεκορεσμένο ατμό για δεδομένη θερμοκρασία. Έτσι έχουμε για αέρια καύσιμα

$$Q_{p,g} - Q_{p,net} = m_w h_{fg} \quad \text{και}$$
$$Q_{v,g} - Q_{v,net} = m_w u_{fg} = m_w (h_{fg} - PV_{fg})$$

όπου m_w η μάζα του νερού ανα μονάδα μάζας καύσιμου. Δεδομένου ότι θεωρητικά τα πειράματα στα καλορίμετρα γίνονται στην κατάσταση αναφοράς $P=1 \text{ atm}$ και $T=298.16\text{K}$ από πίνακες έχουμε ότι $h_{fg}=2443.23 \text{ KJ/mole}$ και $u_{fg}=2443.23 \text{ KJ/mole}$. Για υγρά καύσιμα η $Q_{p,gross}$ ελαττώνεται κατά το ποσό h_{fg} που απαιτείται για την εξάτμιση του καυσίμου $Q_{p,net}(l) = Q_{p,n}(g) - h_{fg}$.

Πινάκας 3.1 Ιδιότητες καυσίμων

Καύσιμο	Χημικός τύπος	Q_p η ΔH_R [kJ/kg] [kg air/kg fuel]	AFR _s	FAR _s
Methane	CH ₄	55,500	17.2	0.05814
Propane	C ₃ H ₈	50,300	15.6	0.06410
Octane	C ₈ H ₁₈	47,900	15.1	0.06623
Methanol	CH ₃ OH	22,700	6.5	0.15385
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	29,700	8.99	0.11123
Hydrogen	H ₂	141,600	27.2	0.03677
Gasoline	C ₈ H ₁₅	47,300	14.6	0.06849
Diesel	C _{12.5} H _{22.2}	44,800	14.5	0.06897

3.2 Η ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΗΣ ΦΛΟΓΑΣ

Αν τα προϊόντα της αντίδρασης σε κάποια διεργασία καύσης είναι σε θερμοκρασία T_2 , ενώ οι αντιδρούσες ουσίες ήταν σε θερμοκρασία T_1 και έχουμε στοιχεία για τις ενέργειες σχηματισμού σε θερμοκρασία T_o , τότε έχουμε

$$\Delta H_R = \sum_i n_i [(H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_o}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_o}]_i - \sum_j n_j [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_o}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_o}]_j = -Q_p \quad (3.7)$$

Στην πράξη βέβαια έχουμε

$$(H_T^o - H_o^o) - (H_{T_o}^o - H_o^o) = (H_T^o - H_{T_o}^o) = \int_{T_o}^T C_p(T) dT \quad (3.8)$$

Στην παραπάνω άθροιση οι θερμοκρασίες T_1 δεν είναι ίδιες (κατ'ανάγκη) για όλες τις αντιδρούσες ουσίες.

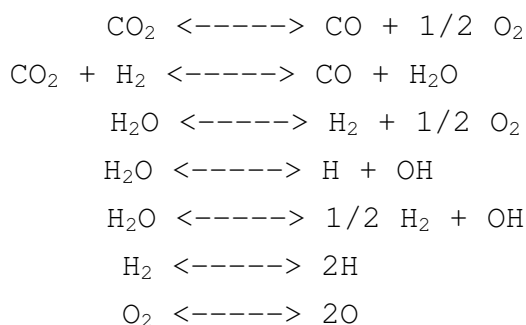
Αν όλη η ενέργεια της αντίδρασης (ΔH_R) δίνεται για την αύξηση της θερμοκρασίας των προϊόντων (όπως συμβαίνει γύρω από την φλόγα), τότε έχουμε

$$\sum_i n_i [(H_{T_2}^o - H_o^o) + (H_{T_o}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_o}]_i = \sum_j n_j [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_o}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_o}]_j \quad (3.9)$$

Η θερμοκρασία T_2 αποκαλείται θερμοκρασία της αδιαβατικής φλόγας (Adiabatic flame temperature).

Αν οι τιμές των n_i είναι γνωστές, τότε μπορούμε να λύσουμε εύκολα την εξίσωση (3.9) ως προς T_2 . Όταν η μέση θερμοκρασία των προϊόντων καύσης υδρογοναθράκων δεν ξεπερνά τους 1250K, τότε μόνο τα σταθερά συστατικά CO_2 , H_2O , N_2 και O_2 υπάρχουν. Οι τιμές των n_j για τις ουσίες αυτές είναι γνωστές από τις χημικές εξισώσεις.

Αν όμως η θερμοκρασία υπερβεί τους 1250K, τότε στα προϊόντα περιλαμβάνονται και άλλες ασταθείς ουσίες, αποτέλεσμα της διάστασης (dissociation) και ιονισμού των παραπάνω συστατικών. Οι πιο συνήθεις επι μέρους εξισώσεις διάστασης για το σύστημα C-O-H είναι



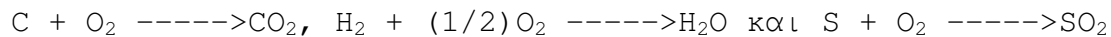
Οι αναλογίες των moles (δηλ. τα n_i) αυτών των συστατικών υπολογίζονται με βάση τις αρχές της χημικής κινητικής, όπως θα δούμε στο παρακάτω κεφάλαιο.

Εν γένει όμως, οι εξισώσεις διάστασης είναι ενδοθερμικές, με αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασία της φλόγας.

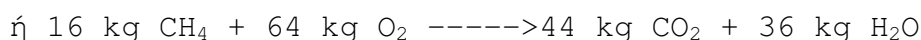
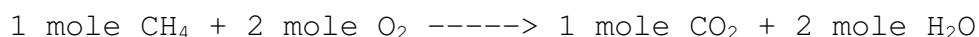
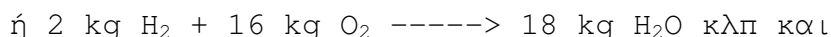
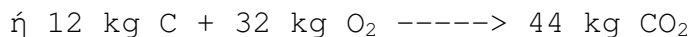
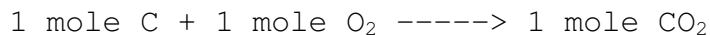
3.3 ΣΤΟΙΧΕΙΟΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΥΣΑΕΡΙΩΝ

Τέλεια ή πλήρης καύση λέγεται εκείνη κατά την οποία τα προϊόντα είναι τελείως οξειδωμένα.

Οι βασικές αντιδράσεις για πλήρη καύση είναι:



Για τα βασικά στοιχεία των συνηθισμένων καυσίμων δηλαδή έχουμε:



Το οξυγόνο (ή αέρα) που απαιτείται για μια τέλεια καύση λέγεται και θεωρητικό ή στοιχειομετρικό ποσό οξυγόνου (ή αέρα).

Π.χ. για ένα mole ενός υδρογονάνθρακα της μορφής $C_\alpha H_\beta S_\zeta$ απαιτούνται $(\alpha + \beta/4 + \zeta)$ moles O_2 . Εάν το καύσιμο περιέχει και O_2 δηλαδή είναι της μορφής $C_\alpha H_\beta S_\zeta O_\gamma$ τότε απαιτούνται $(\alpha + \beta/4 + \zeta - \gamma/2)$ moles O_2 π.χ.

για την προπανάλη C_3H_8O χρειάζονται $(3 + 8/4 - 1/2) = 4.5$ moles O_2 .

Συνήθως η καύση γίνεται με το O_2 του αέρα και θα θεωρήσουμε ότι ο αέρας περιέχει 20.99% O_2 ($M=32$) και 79.01% N_2 ($M=28$) ($M_{\alpha\epsilon\rho\alpha}=28.967$). Επομένως για κάθε mole O_2 χρειαζόμαστε $79.01/20.99 = 3.76$ moles N_2 . Η ανα μάζα αναλογία του αέρα είναι : 0.232 O_2 και 0.768 N_2 . Άρα για κάθε Kg O_2 χρειαζόμαστε $0.768/0.232 = 3.31$ Kg (N_2) /kg (O_2).

Για ένα καύσιμο της μορφής $C_\alpha H_\beta O_\gamma S_\zeta$ το στοιχειομετρικό ποσό αέρα είναι $(\alpha + \beta/4 + \zeta - \gamma/2) 4.764$ moles αέρα.

Επειδή το μοριακό βάρος του καύσιμου είναι:

$$M_{\text{καυσιμου}} = [12\alpha + \beta + 32(\zeta + \gamma/2)]$$

ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα/καύσιμου δίδεται ως:

$$A/F = \frac{28.967(\alpha + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2}) 4.764}{12\alpha + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})} \frac{\text{kg αερα}}{\text{kg καυσιμου}}$$

$$A/F = \frac{138(\alpha + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2})}{12\alpha + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})} \frac{\text{kg αερα}}{\text{kg καυσιμου}}$$

$$\eta \quad F/A = \frac{12\alpha + \beta + 32(\zeta + \frac{\gamma}{2})}{138(\alpha + \frac{\beta}{4} + \zeta - \frac{\gamma}{2})} \frac{\text{kg καυσιμου}}{\text{kg αερα}}$$

Για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (παραφίνες) που είναι τα κύρια συστατικά του εξαγωγμένου, από τις πηγές, πετρελαίου και που έχουν την μορφή $C_\alpha H_{2\alpha+2}$

$$A/F = \frac{138(\alpha + \frac{\alpha+1}{2})}{12\alpha + 2\alpha + 2} = 34.5 \frac{3\alpha+1}{7\alpha+1}$$

και για αρκετά μεγάλο α , έχουμε σχεδόν πάντα $A/F \gg 15$.

Όταν τώρα μας δίνεται η περιεκτικότητα του καυσίμου κατά βάρος τότε το απαιτούμενο οξυγόνο είναι

$$32 \left(\frac{m_c}{12} + \frac{m_H}{4} + \frac{m_s}{32} - \frac{m_o}{32} \right) \frac{\text{kg } O_2}{\text{kg καυσιμου}}$$

επομένως ο λόγος

$$A/F = \left(\frac{m_c}{12} + \frac{m_H}{4} + \frac{m_s}{32} - \frac{m_o}{32} \right) 32 * 4.31 \frac{\text{kg αερα}}{\text{kg καυσιμου}}$$

Οι αριθμοί $m_c/12$ κλπ εκφράζουν τον αριθμό των moles κάθε στοιχείου ανα kg καυσίμου. Εάν μας δίδεται η κατά βάρος αναλογία m_c, m_H, m_s, m_o τότε η ανά mole περιεκτικότητα είναι $n_c = m_c/12, n_H = m_H/2, n_s = m_s/32$.

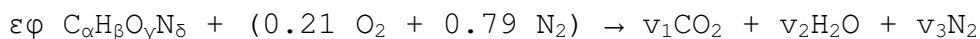
Επίσης

$$m_c = \frac{12\alpha}{M_{\text{καυσιμου}}}, m_H = \frac{\beta}{M_{\kappa}}, m_s = \frac{32\zeta}{M_{\kappa}}, m_o = \frac{16\gamma}{M_{\kappa}}$$

π.χ. για την προπανάλη C_3H_8O έχουμε $m_c = 12 \times 3/60, m_H = 8/60, m_o = 16/60$.

Εν γένει η σύνθεση των σύγχρονων καυσίμων κινητήρων μπορεί να παρασταθεί από τον τύπο $C_{\alpha}H_{\beta}O_{\gamma}N_{\delta}$ (χωρίς θείο λόγω καθαρότερης παραγωγής). Η παρακάτω περιγραφή και παράσταση των διαφόρων περιπτώσεων καύσης σε κινητήρες είναι ευθυγραμμισμένη με σύγχρονες μεθόδους κατάλληλες για χρήση H/Y όπως και γίνεται στην σημερινή πρακτική εφαρμογή.

Η γενική χημική εξίσωση για πλήρη καύση του ανωτέρω καυσίμου μπορεί να γραφεί ως ακολούθως:



λύνεται δε ως προς ϵ , το ογκομετρικό (μοριακό) λόγο F/A και τους στοιχειομετρικούς συντελεστές v_i .

Η διατήρηση των ατόμων μας δίδει, C: $\epsilon\alpha = v_1$, H: $\epsilon\beta = 2v_2$, O: $\epsilon\gamma + 2(0.21) = 2v_1 + v_2$ και N: $\epsilon\delta + 2(0.79) = 2v_3$. Η λύση αυτών των εξισώσεων μας δίδει:

$$v_1 = \frac{0.210\alpha}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}, v_2 = \frac{0.105\gamma}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}$$

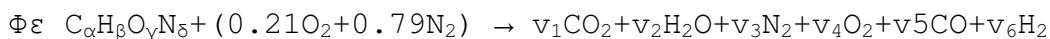
$$v_3 = \frac{0.790 + 0.105\delta}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}, \varepsilon = \frac{0.210}{(\alpha + 0.25\beta - 0.5\gamma)}$$

Ο λόγος F/A κατά βάρος είναι

$$F_s = \frac{\varepsilon(12.01\alpha + 1.008\beta + 16.00\gamma + 14.01\delta)}{28.85}$$

Υπενθυμίζουμε ότι ο σχετικός λόγος F/A ή λόγος ισοδυναμίας είναι $\Phi = F/F_s$. Σπάνια αντιμετωπίζουμε στην καύση σε κινητήρες εσωτερικής καύσης την ανωτέρω περίπτωση και συνήθως έχουμε $\Phi < 1$ δηλ. φτωχό μίγμα ή $\Phi > 1$ πλούσιο μίγμα.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 1500K$ και 1 atm ή $T < 2000K$ και 50 atm) και για λόγο ατόμων $C/O < 1$ η χημική εξίσωση συνήθως γράφεται:



Για αντιδρώντα με $C/O > 1$ θα πρέπει να συμπληρώσουμε την εξίσωση προσθέτοντας στερεό άνθρακα C(solid) και πιθανόν και άλλα προϊόντα στο τελικό μίγμα.

Κατάλληλες προσεγγίσεις για φτωχό ή πλούσιο μίγμα είναι:

$$\Phi \leq 1 \rightarrow v_5 = v_6 = 0 \quad \text{και} \quad \Phi > 1 \rightarrow v_4 = 0.$$

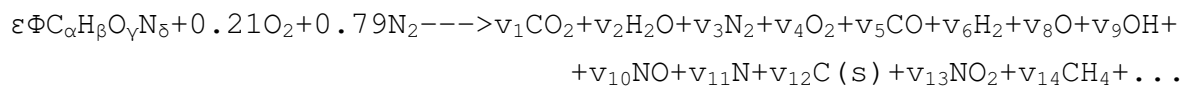
Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενα κεφάλαια για φτωχό ή στοιχειομετρικό μίγμα αντιδρώντων η ισορροπία ατόμων μας δίδει την σύνθεση των προϊόντων. Για πλούσιο μίγμα εισάγουμε τις σταθερές χημικής ισορροπίας.

Πίνακας 3.1. Λύσεις για τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των προϊόντων

Προϊόντα		$\phi \leq 1$	$\phi > 1$
CO ₂	v_1	$a\phi\varepsilon$	$a\phi\varepsilon - v_5$
H ₂ O	v_2	$b\phi\varepsilon/2$	$0.42 - \phi\varepsilon(2a - c) + v_5$
N ₂	v_3	$0.79 + d\phi\varepsilon/2$	$0.79 + d\phi\varepsilon/2$
O ₂	v_4	$0.21(1 - \phi)$	0
CO	v_5	0	v_5

H ₂	v ₆	0	0.42(φ-1) - v₁
----------------	----------------	---	----------------------------------

Για πλούσιο μίγμα της ανωτέρω πλέον κοινής περίπτωσης η συνήθως χρησιμοποιούμενη επιπλέον εξίσωση χημικού ισοζυγίου μας δίδει:
 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (water-gas reaction) με $k_p(T) = v_2 v_5 / v_1 v_6$
όπου την σταθερά ισορροπίας $k_p(T)$ την παίρνουμε από πίνακες ή από συναρτήσεις του τύπου $\log k_p = A \ln(T) + B + C \dots$ (ιδέ Παράρτημα 3)
Περισσότερα για την σταθερά ισορροπίας θα δούμε στο κεφ. 3.5.
Εν γένει όμως για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 1200-1300K υπάρχει και μια σειρά από προϊόντα διάστασης (dissociation) και η χημική εξίσωση μπορεί να γράφει γενικότερα:



Εδώ η σύνθεση του μίγματος μπορεί να υπολογιστεί δεδομένων των δύο θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στην κατάσταση ισορροπίας. Αυτό γίνεται με την βοήθεια κωδικών και H/Y (κωδικός STANJAN). Σε περιπτώσεις που $\Phi < 3$ μπορούμε όμως να υποθέσουμε ότι το i φθάνει μέχρι το 10 και να θεωρήσουμε μόνο αυτά τα επιπλέον συστατικά. Έχουμε λοιπόν τις εξισώσεις:

$$\text{C: } \varepsilon \Phi \alpha = (x_1 + x_5) N$$

$$\text{H: } \varepsilon \Phi \beta = (x_2 + 2x_6 + x_7 + x_9) N$$

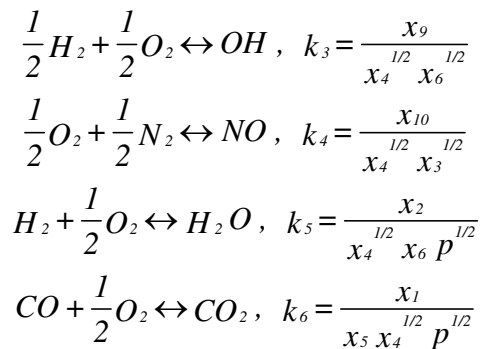
$$\text{O: } \varepsilon \Phi \gamma + 0.42 = (2x_1 + x_2 + 2x_4 + x_5 + x_8 + x_9 + x_{10}) N$$

$$\text{N: } \varepsilon \Phi \delta + 1.58 = (2x_3 + x_{10}) N$$

όπου $N = \sum v_i$ και ισχύει $\sum x_i - 1 = 0$. Εισάγουμε τις ακόλουθες σταθερές ισορροπίας που μας δίνουν έντεκα εξισώσεις για τους δέκα αγνώστους x_i και τον αριθμό των moles N .

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}, \quad k_1 = \frac{x_7 P^{1/2}}{x_6}$$

$$\frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{O}, \quad k_1 = \frac{x_8 P^{1/2}}{x_4}$$



Οι μονάδες πίεσης στις παραπάνω εξισώσεις είναι atm. Οι k_i μπορούν να ευρεθούν είτε από πίνακες είτε από λογαριθμικές συναρτήσεις (Παράρτημα 3) και το προκύπτον σύστημα εξισώσεων μπορεί να λυθεί με την μέθοδο Newton-Raphson. Εδώ θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ανωτέρω ισχύουν για συστήματα σε κατάσταση ισοζυγίου (equilibrium) έννοια η οποία θα συζητηθεί εκτενέστερα στο κεφάλαιο 3.5, όπου μέσω της χημικής θερμοδυναμικής μπορούμε να υπολογίσουμε πλήρως την κατάσταση ισοζυγίου δεδομένων των αρχικών πιέσεων, θερμοκρασιών, κλπ συνθηκών.

3.4 ΥΓΡΑ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΕΡΙΟΥ-ΑΤΜΩΝ-ΥΓΡΟΥ

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών διαδικασιών της έγχυσης καυσίμου ή νερού, της ανάμιξης καυσίμου-αέρα στο εξαεριωτή ή η συμπύκνωση του νερού είναι εν γένει πολύπλοκος. Μπορούμε όμως να κάνουμε μερικές απλοποιήσεις που είναι και αρκετά ακριβείς. Π.χ. τα συμπιεσμένα και κορεσμένα υγρά είναι ασυμπίεστα ρευστά: οι κορεσμένοι και υπέρθερμοι ατμοί είναι ιδανικά αέρια. Για συμπιεσμένα ρευστά συνεπώς έχουμε $u=u_f(T)$ και $s=s_f(T)$ όπου u_f, s_f αναφέρονται στο κορεσμένο υγρό σε θερμοκρασία T . Επίσης η ενθαλπία μιας ασυμπίεστης ουσίας εξαρτάται μόνο από την πίεση και μπορούμε να γράψουμε

$$h=h_f^\circ(T) - (P-P_{atm})v$$

όπου h_f είναι η ενθαλπία στην ατμοσφαιρική πίεση, $v=v^\circ(T_1)$ ο ειδικός όγκος του συμπιεσμένου υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και T_1 είναι η αρχική θερμοκρασία της διαδικασίας που αναλύουμε. Μπορούμε να εισάγουμε την ενθαλπία εξάτμισης στην πίεση κορεσμού και να γράψουμε

$$h=h_g-h_{fg} + (P-P_{atm})v$$

όπου $h_{fg}=h_{fg}(T_1)$. Επειδή είναι $|P-P_{atm}|v \ll |h_{fg}|$ και $|Pv| \ll |h|$

μπορούμε να γράψουμε αρκετές φορές $h \gg h_g - h_{fg}$ και $u = h$.

Ο πίνακας 3.2 δίδει τις διάφορες θερμότητες και ειδικούς όγκους ορισμένων καυσίμων σε $T=298\text{K}$ ενώ ο πίνακας 3.3 δίδει τις θερμότητες και ειδικούς όγκους για το οκτάνιο και για διαφορετικές θερμοκρασίες. Λοιπά χαρακτηριστικά δίδονται στο κεφάλαιο 4 και στα Παραρτήματα.

Πίνακες 3.2, 3.3

Table 3-5 Ideal Gas Enthalpy, Enthalpy of Vaporization, Saturation Vapor Pressure, and Specific Volume of Some Liquid Fuels at $T = 298\text{ K}$

FORMULA	NAME	h_g° (kJ/mole)	h_{fg} (kJ/mole)	P_{sat} (bar)	v° (cm ³ /g)
CH ₃ NO ₂	Nitromethane	-74.73	38.37	0.050	0.879
CH ₄ O	Methanol	-201.17	37.92	0.186	1.264
C ₂ H ₆ O	Ethanol	-234.81	42.34	0.084	1.267
C ₄ H ₁₀ O	Ethyl ether	-252.21	26.53	0.733	1.413
C ₅ H ₁₂	n-pentane	-146.00	26.44	0.710	1.597
C ₆ H ₁₄	Hexane	-167.19	31.49	0.242	1.514
C ₆ H ₆	Benzene	+82.93	34.02	0.129	1.138
C ₇ H ₁₇	Gasoline ^a	-267.12	38.51	"	1.449
C ₈ H ₁₈	Octane	-208.45	41.51	0.022	1.423
C ₈ H ₁₈	Isooctane	-224.14	35.11	0.071	1.445
C ₈ H ₁₀	Ethylbenzene	+29.29	42.01	0.013	1.153
C ₁₂ H ₂₆	n-dodecane	-290.87	61.32	< 0.001	1.336
C ₁₄ H ₃₀	Tetradecane	-332.13	71.24	< 0.001	1.311
C _{14.4} H _{24.9}	T-T diesel fuel ^b	-100.00	74.08	"	1.176
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecane (cetane)	-373.34	81.14	< 0.001	1.293
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecane	-435.14	95.03	< 0.001	1.286
H ₂ O	Water	-241.83	44.02	0.031	1.000

Source: P_{sat} and v° are from the CRC Handbook (1975-1976); h_{fg} is from N. B. Vargaftik (1973); and h_g is from Stull et al. (1969).

^aAlso called the enthalpy of formation at $T = 298\text{ K}$.

Table 3-6 Enthalpy of Vaporization, Saturation Vapor Pressure, and Atmospheric Specific Volume of Octane

T (K)	h_{fg} (kJ/mole)	P_{sat} (bar)	v° (cm ³ /g)
298	41.50	0.018	1.432
325	39.99	0.075	1.479
350	38.22	0.211	1.527
375	36.45	0.503	1.579
400	34.46	1.058	1.639
425	32.35	2.003	1.708
450	30.07	3.500	1.789
475	27.49	5.707	1.890
500	24.32	8.837	2.022
550	20.35	13.21	2.214

Source: Vargaftik (1973).

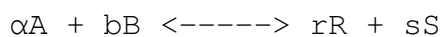
3.5 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ, Ο ΝΟΜΟΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΜΑΖΩΝ

(LAW OF MASS ACTION) ΚΑΙ ΟΙ ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

(EQUILIBRIUM CONSTANTS)

Ο νόμος δράσης των μαζών λέγει ότι ο ρυθμός που συμβαίνει μια χημική αντίδραση (R_R) είναι ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και η σταθερά αναλογίας λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης (k).

Εστω η αντίδραση



Για την πρόσθιας φοράς αντίδραση: $R_{Rf} = k_f C_A^\alpha C_B^b$ (R_R σε $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$)

Για την αντίστροφη αντίδραση: $R_{Rb} = k_b C_R^r C_S^s$

Σε κατάσταση ισορροπίας $R_{Rf} = R_{Rb}$ και συνεπώς $k_f C_A^\alpha C_B^b = k_b C_R^r C_S^s$.

Ο λόγος

$$k_c = \frac{k_f}{k_b} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b}$$

λέγεται σταθερά ισορροπίας. Η σταθερά k_c μπορεί να γράφει παραγοντικά

$$k_c = \prod_{i=1}^N (C_i)^{(r+s-a-b)}$$

Άλλες εκφράσεις της σταθεράς ισορροπίας ανάλογα με το αν μελετάμε την αντίδραση συναρτήσει moles ή κλασμάτων moles (x_i) ή κλασμάτων μάζας (y_i) είναι

$$K_n = \prod_{i=1}^N (n_i)^{(r+s-a-b)}, K_x = \prod_{i=1}^N (x_i)^{(r+s-a-b)}, K_y = \prod_{i=1}^N (y_i)^{(r+s-a-b)}$$

Τα a, b, r, s λέγονται στοιχειομετρικοί συντελεστές και θα τους δούμε παρακάτω σε γενικότερη μορφή.

Δύο ιδιότητες ενός συστήματος που θα εισάγουμε τώρα και γνωρίζουμε από την θερμοδυναμική είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, F , όπου $F=H-TS$, σε κατάσταση δε ισορροπίας υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισχύει $dF_{T,P}=0$, και η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz, A , όπου $A=U-TS$ και σε κατάσταση ισορροπίας υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία ισχύει $dA_{V,T}=0$.

Ανάλογα με τον ορισμό της ενθαλπίας (ή ενέργειας) αντίδρασης μπορούμε να ορίσουμε και μια ελεύθερη ενέργεια αντίδρασης ως εξής:

$$\Delta F_{R,298}^o = \sum_P (n_i \Delta f_{f,298}^o)_P - \sum_R (n_j \Delta f_{f,298}^o)_R$$

όπου $\Delta f_{f,298}$ είναι η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού (αναφοράς). Μπορεί επίσης να αποδειχθεί για την παραπάνω χημική αντίδραση ότι

$$\Delta F_{R}^o = -RT \ln \left[\frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \right]$$

όπου P_A, P_B, P_R, P_S είναι οι μερικές πιέσεις των συστατικών A, B, R, S . Η ποσότητα

$$k_p = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b}$$

προέρχεται από την σχέση της αύξησης της εντροπίας λόγω μεταβολής των πιέσεων των συστατικών (λόγω ανακατάταξης). Η k_p καλείται σταθερά ισορροπίας υπό σταθερή πίεση και είναι ανεξάρτητη της ολικής πίεσης του μίγματος. Είναι συνάρτηση όμως της θερμοκρασίας του. Όπως γνωρίζουμε (Παράρτημα 2) η μερική πίεση του συστατικού i εκφράζεται ως $p_i = x_i P$ όπου x_i είναι το κλάσμα moles και P η ολική πίεση. Αντικαθιστώντας στην σχέση του k_p έχουμε

$$k_p = \left[\frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \right] \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{r+s-a-b} = k_n \left[\frac{P}{\sum n_i} \right]^{r+s-a-b}$$

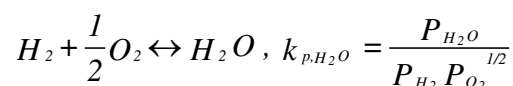
Όταν $r+s-a-b=0$, η σταθερά k_p είναι και αυτή ανεξάρτητη της ολικής πίεσης του μίγματος. Επειδή $P/\sum n_i = RT/V$ η ανωτέρω έκφραση μπορεί να γράφει και ως

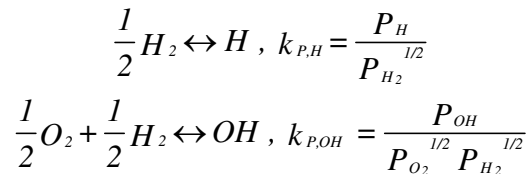
$$k_p = \left[\frac{n_R^r n_S^s}{n_A^a n_B^b} \right] \left[\frac{RT}{V} \right]^{r+s-a-b}$$

ή χρησιμοποιώντας την έκφραση της συγκέντρωσης C :

$$k_p = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} (RT)^{r+s-a-b} = k_c (RT)^{r+s-a-b}$$

Αν γνωρίζουμε το ΔF_R (KJ/mole) μιας χημικής αντίδρασης με συνθήκες ισορροπίας στην αρχή και το τέλος τότε μπορεί να υπολογίσουμε και τις σταθερές k_p , k_n , k_c . Στην πράξη δίνονται σε ειδικούς πίνακες (π.χ. JANAF) οι τιμές του k_p μερικών βασικών χημικών εξισώσεων. Οι τιμές του k_p (ή των k_n , k_c) υπολογίζεται από τις τιμές αυτές για μια σειρά άλλων χημικών αντιδράσεων που μπορούν να προέλθουν από συνδυασμό των βασικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα έστω οι αντιδράσεις παρακάτω που αφορούν σχηματισμό βασικών ουσιών:





Τώρα αν θέλουμε να υπολογίσουμε την σταθερά k_p της αντίδρασης που περιέχει και τις τρεις ανωτέρω ουσίες:

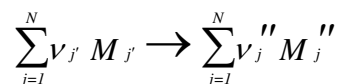
$$H_2O \leftrightarrow H + OH \text{ τότε } k_p = \frac{P_H P_{OH}}{P_{H_2O}} = \frac{k_{p,H_2O} k_{p,OH}}{k_{p,H_2O}}$$

Αν η αντίδραση περιέχει ουσία που δεν εξατμίζεται πλήρως αλλά βρίσκεται με άλλη ουσία στη φάση συμπύκνωσης, όπως στην εξίσωση $C(\text{solid}) + O_2(\text{gas}) \leftrightarrow CO_2(\text{gas})$

χρησιμοποιείται η σχέση $k_p(T)P_{vp,c}(T) = P_{CO_2}/P_{O_2} = k_p'$ και στους πίνακες JANAF υπάρχει η τιμή του k_p' . Εδώ η $P_{vp,c}(T)$ είναι η πίεση των κορεσμένων ατμών του άνθρακα (C) στην θερμοκρασία T. Αυτό συμβαίνει γιατί στην καύση των ουσιών αυτών η αντίδραση γίνεται μεταξύ του αέριου οξειδωτή και των κορεσμένων ατμών του στερεού καυσίμου το οποίο εξατμίζεται λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας.

3.6 Ο ΡΥΘΜΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Μια χημική αντίδραση γίνεται μεταξύ δύο ή περισσότερων ουσιών και παράγονται ένα ή περισσότερα συστατικά. Η γενική μορφή της στοιχειομετρικής εξίσωσης μιας χημικής αντίδρασης είναι:



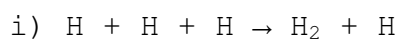
όπου ν_j' =στοιχειομετρικός συντελεστής της αντιδρούσης ουσίας M_j'

ν_j'' =στοιχειομετρικός συντελεστής της παραγόμενης ουσίας M_j''

N =ο αριθμός όλων των ουσιών της αντίδρασης (παραγόμενων και αντιδρώντων)

Μια ουσία μπορεί να είναι και αντιδρούσα και παραγόμενη. Αν μια ουσία απαντάται μόνο στο ένα σκέλος της χημικής εξίσωσης τότε η τιμή του ν_j στο άλλο σκέλος είναι μηδέν.

Για παράδειγμα για την εξίσωση γράφουμε:



Εδώ έχουμε $N=2$, $M_1=H$, $M_2=H_2$, $\nu_1'=3$, $\nu_1''=1$, $\nu_2'=0$, $\nu_2''=1$

ii) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

$M_1=H_2$, $M_2=O_2$, $M_3=H_2O$, $\nu_1'=2$, $\nu_1''=0$, $\nu_2'=0$, $\nu_2''=0$, $\nu_3'=0$, $\nu_3''=1$

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 3.5 ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης R_R εκφράζεται ως: $R_R=kC_A^a C_B^b$. Η ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης k είναι ανεξάρτητη των συγκεντρώσεων C_{M_i} εκφράζεται δε σύμφωνα με τον νόμο του Arrhenious: $k=A \exp(-E_\alpha/RT)$ όπου η παράμετρος A περιλαμβάνει την επίδραση των συγκρούσεων των μορίων και την συχνότητα των συγκρούσεων, και E_α η ενέργεια ενεργοποίησης και εκφράζει το ποσοστό των συγκρουόμενων μορίων που έχουν ενέργεια ανώτερη από E_α και μπορούν να σχηματίσουν νέους δεσμούς. Ο ρυθμός αντίδρασης γράφεται σε σχέση με τον ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης ενός συστατικού M_i . Σύμφωνα με τον νόμο δράσης των μαζών (law of mass action) έχουμε

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = [\nu_i'' - \nu_i'] R_R = [\nu_i'' - \nu_i'] k_f \prod_{j=1}^m C_{M_j}^{\nu_j'}$$

όπου R_R =ρυθμός αντίδρασης $= k_f \prod_{j=1}^m C_{M_j}^{\nu_j'}$ 40

$$\sum_{j=1}^N \nu_j' = \text{τάξης αντίδρασης}$$

C_{M_j} =συγκέντρωση του συστατικού M_j , όπου M_j είναι οι ΑΝΤΙΔΡΩΣΕΣ ουσίες

C_{M_i} =συγκέντρωση του συστατικού M_i , όπου M_i είναι οι ΠΑΡΑΓΩΜΕΝΕΣ ουσίες

k =ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης που χαρακτηρίζει την αντίδραση

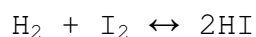
Για το προηγούμενο παράδειγμα, έχουμε:

$$\frac{dC_H}{dt} = -(3-1)k C_H^3 = -2k C_H^3$$

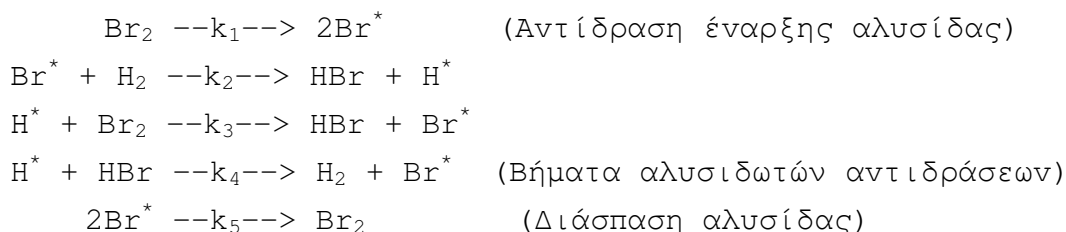
Ο υπολογισμός της σταθεράς k εξαρτάται από το είδος της αντίδρασης (κυρίως από τον αριθμό των αντιδρώντων ουσιών).

Στην πράξη οι χημικές αντιδράσεις δεν είναι πάντα απλές, και ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται και από τις επιμέρους αντιδράσεις.

Για παράδειγμα, στην αντίδραση υδρογόνου-ιωδίου



η αντίδραση είναι απλή. Για την αντίδραση όμως υδρογόνου-βρωμίου ($\text{H}_2\text{-Br}_2$) υπάρχουν και ενδιάμεσα σταδία, όπως



Οι σταθερές $k_1 - k_5$ δεν είναι ίσες μεταξύ τους και ο ολικός ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από όλα τα k_i . Τα στοιχεία με αστερίσκο είναι προσωρινά και δεν επεισέρχονται στον γενικό ισολογισμό (εξίσωση) της αντίδρασης. Αποκαλούνται δε ριζικά (radicals).

3.7 ΒΑΣΙΚΟΙ ΤΥΠΟΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

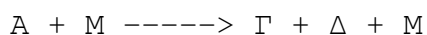
Στην καύση παρατηρούνται, κατά κύριο λόγο, τρεις τύποι χημικών αντιδράσεων:

α) Διμοριακές κρούσεις

Στην περίπτωση αυτή συγκρούονται δύο μόρια δύο ουσιών και λόγω της σύγκρουσης δημιουργούνται δύο νέα συστατικά. Δηλ. έχουμε

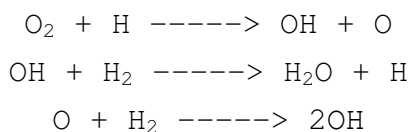


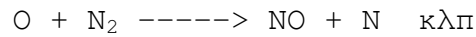
Για να γίνει η αντίδραση, η ενέργεια και κατεύθυνση των κρουόμενων μορίων πρέπει να είναι κάποιου επιπέδου. Μια άλλη περίπτωση αυτού του τύπου, είναι όταν το μόριο A συγκρούεται με αδρανές μόριο M (ή με ριζικό M) και διασπάται, δηλ.



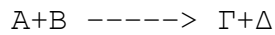
Ο χρόνος διάσπασης εδώ είναι πολύ μικρός, σε σχέση με τον μέσο χρόνο μεταξύ συγκρούσεων.

Παράδειγμα τέτοιων αντιδράσεων με διμοριακές κρούσεις είναι:





Ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης



είναι

$$-\frac{dC_A}{dt} = +\frac{dC_\Gamma}{dt} = kC_A C_B \quad (\text{δευτερης ταξης συνηθης})$$

Η σταθερά k , για την περίπτωση των διμοριακών κρούσεων μπορεί να υπολογιστεί από την κινητική θεωρία των αερίων.

Εν γένει,

$$-\frac{dC_A}{dt} = \sigma_{AB} \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{\mu}} e^{-E_A/RT} C_A C_B$$

όπου σ_{AB} =διάμετρος σύγκρουσης μεταξύ των μορίων A&B

k_B =σταθερά του Boltzmann= 1.38×10^{-23} J/K

R =παγκόσμια σταθερά των αερίων= 8.314×10^3 J/kg-mole K

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

όπου M_A, M_B =μοριακά βάρη των A&B.

Η E_A είναι σταθερά (σταθερά του Arrhenious ή ενέργεια ενεργοποίησης) και υποδηλώνει την ενέργεια που πρέπει να έχουν τα μόρια για να γίνει η διάσπαση κατά την κρούση.

Άρα, έχουμε

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 \sqrt{T} e^{-\frac{E_A}{RT}} C_A C_B$$

όπου η σταθερά k_1 χαρακτηρίζει την αντίδραση (A+B) μαζί με την E_A .

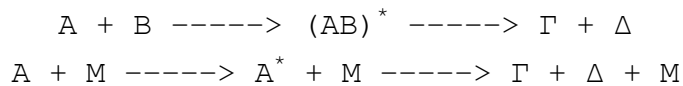
Όταν τα μόρια των A και B είναι μεγάλα, τότε παίζει ρόλο και η κατεύθυνση που κινούνται. Γι'αυτό χρησιμοποιείται και μια σταθερά Π (steric factor), όπου

$$k = k_1 \sqrt{T} e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)} P$$

β) Αργής διάσπασης

Στην περίπτωση αυτή ο χρόνος διάσπασης είναι σχετικά αργός.

Τότε η αντίδραση είναι



όπου $(AB)^*$ και A^* είναι "μόρια" με σχετικά μεγάλη "ζωή" και φυσικά μεγάλη εσωτερική ενέργεια.

Για παράδειγμα



Εδώ ο δεσμός O-H απελευθερώνεται σχετικά εύκολα. Η σταθερά k τότε είναι:

$$k = \left(\frac{k_B}{h} \right) T \left[\frac{(Q_{T-1})^*}{(Q_T)_A (Q_T)_B} \right] e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

όπου h=σταθερά του Plank

Q_T =Partition function του μορίου

Δηλαδή εδώ η k είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας T της μορφής

$$k \sim T \quad \text{και όχι} \quad k \sim \sqrt{T}$$

γ) Τριμοριακές κρούσεις

Και εδώ δημιουργείται ενδιάμεσο μόριο αλλά διασπάται γρήγορα. Για παράδειγμα



Ο ρυθμός αντίδρασης είναι εν γένει αργός και η συχνότητα κρούσης τριών μορίων επίσης μικρή. Εδώ

$$k \sim e^{-T^{-1/3}}$$

Για παράδειγμα για την αντίδραση



έχουμε

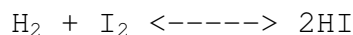
$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = k C_H^2 C_M \quad (\text{τριτης τάξης})$$

Στην περίπτωση αυτή η k είναι ασθενώς συνδεδεμένη με την θερμοκρασία ενώ η πίεση που επηρεάζει την συγκέντρωση είναι

ρυθμιστικός παράγοντας για τον ρυθμό αντίδρασης. Εν γένει όλες οι τριμοριακές αντιδράσεις είναι συναρτήσεις της πίεσης.

3.8 ΤΑΥΤΟΧΡΟΝΕΣ ΚΑΙ ΑΛΥΣΙΑΩΤΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Ο ρυθμός μιας αντίδρασης αυξάνει με την θερμοκρασία. Στις υψηλές θερμοκρασίες, όμως, αυξάνει και για την αντίστροφη κατεύθυνση ο ρυθμός, έως ότου επέλθει ισορροπία, όπως π.χ.



Εδώ, έχουμε

$$\frac{dC_{\text{HI}}}{dt} = 2k_f C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2} - 2k_b C_{\text{HI}}^2$$

Στην συνθήκη ισορροπίας, $dC_{\text{HI}}/dt=0$ και

$$2k_f (C_{\text{H}_2})_{\text{ισ}} (C_{\text{I}_2})_{\text{ισ}} = 2k_b (C_{\text{HI}})_{\text{ισ}}^2$$

Άρα,

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{(C_{\text{HI}}^2)_{\text{ισ}}}{(C_{\text{H}_2})_{\text{ισ}} (C_{\text{I}_2})_{\text{ισ}}} = k_c$$

Αυτό λοιπόν που χρειαζόμαστε είναι μόνο οι τιμές των k_f και του k_c (ή k_p ή k_N).

Στην αλυσιδωτή αντίδραση υδρογόνου-βρωμίου, έχουμε:

$$\frac{dC_{\text{HBr}}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} - k_4 C_{\text{H}} C_{\text{Br}}$$

$$\text{και } \frac{dC_{\text{H}}}{dt} = k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} - k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}}$$

$$\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = 2k_1 C_{\text{Br}_2} - k_2 C_{\text{Br}} C_{\text{H}_2} + k_3 C_{\text{H}} C_{\text{Br}_2} + k_4 C_{\text{H}} C_{\text{HBr}} - 2k_5 C_{\text{Br}}$$

Επειδή τα ριζικά H και Br είναι σε ισορροπία (δεν επηρεάζονται στην εξίσωση), έχουμε

$$\frac{dC_{\text{H}}}{dt} = \frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = 0$$

Άρα

$$C_{\text{Br}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} \sqrt{C_{\text{Br}_2}}$$

και

$$C_H = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_5} \right) C_{H_2} \sqrt{C_{Br_2}}}{k_3 C_{Br_2} + k_4 C_{HBr}}$$

Άρα

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{2 k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_5}} C_{H_2} \sqrt{C_{HBr_2}}}{1 + \left(\frac{k_4}{k_3} \right) \frac{C_{HBr}}{C_{Br_2}}}$$

Άρα ο ρυθμός της αντίδρασης περιπλέκεται.

Πίνακας 3.4 Ιδιότητες τυπικών καυσίμων

Substance	Density [kg/m ³]	Main Constituents [% by mass]	Boiling Points [°C]	Specific Calorific Value [MJ/kg]	Ignition Temperature [°C]	Theoretical Air/Fuel Ratio [kg/kg]	Ignition Limits [% by volume of gas in air]
Liquified Gas	2.25	C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	-30	46.1	400	15.5	1.5 to 15.0
Natural Gas	0.83	50 H 8 CO 30 CH ₄	-162	47.7	-	-	-
Hydrogen (H ₂)	0.090	100 H	-253	120.0	560	34.0	4.0 to 77.0
Carbon Monoxide (CO)	1.25	100 CO	-191	10.05	605	2.5	12.5 to 75.0
Methane (CH ₄)	0.72	75 C 25 H	-162	50.0	650	17.2	5.0 to 15.0
Acetylene (C ₂ H ₂)	1.17	93 C 7 H	-81	48.1	305	13.3	1.5 to 80.0
Ethane (C ₂ H ₆)	1.36	80 C 20 H	-88	47.5	515	17.3	3.0 to 14.0
Ethene (C ₂ H ₄)	1.26	86 C 14 H	-102	14.1	425	14.7	2.8 to 34.0
Propane (C ₃ H ₈)	2.00	82 C 18 H	-43	46.3	470	15.6	1.9 to 9.5
Propene (C ₃ H ₆)	1.92	86 C 14 H	-47	45.8	450	14.7	2.0 to 11.0
Butane (C ₄ H ₁₀)	2.70	83 C 17 H	-10	45.6	365	15.4	1.5 to 8.5
Butene (C ₄ H ₈)	2.50	86 C 14 H	-5	45.2	-	14.8	1.7 to 9.0