

Θερμοδυναμική Συμπεριφορά των Πραγματικών Αερίων

10.1 Εισαγωγή

10.2 Απόκλιση από την Συμπεριφορά Ιδανικού Αερίου

10.3 Συντελεστής Συμπιεστότητας

10.4 Αρχή Αντίστοιχων Καταστάσεων

10.5 Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

10.6 Γενικευμένα Διαγράμματα Ιδιοτήτων των Πραγματικών Αερίων

10.7 Περίληψη

10.1 Εισαγωγή

Η ιδέα του τέλειου (ιδανικού) αερίου, που πρωτοπαρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 2, αναφέρεται σε ένα αέριο του οποίου η συμπεριφορά P-u-T περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση,

$$Pv = RT \quad (10.1)$$

Η εξίσωση αυτή προβλέπει την συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου όταν η πίεση του αερίου είναι σημαντικά χαμηλότερη από την κρίσιμη πίεση αυτού και η θερμοκρασία του είναι σημαντικά υψηλότερη από την αντίστοιχη κρίσιμη θερμοκρασία. Ένα ερώτημα που προκύπτει σαν φυσική απόρροια αφορά το ποια καταστατική εξίσωση θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί όταν ένα αέριο βρίσκεται σε μία κατάσταση που δεν μπορεί επαρκώς να περιγραφεί από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

Το κεφάλαιο αυτό εξετάζει καταστατικές εξισώσεις που μπορούν με ακρίβεια να προβλέψουν δεδομένα P-u-T για πραγματικά αέρια των οποίων η συμπεριφορά δεν περιγράφεται επαρκώς από την εξίσωση 10.1. Εξετάζονται διάφορες εξισώσεις πραγματικών αερίων, οι οποίες και χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας και της εντροπίας των πραγματικών αερίων.

10.2 Απόκλιση από την Συμπεριφορά Ιδανικού Αερίου

Η απόκλιση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων από την πραγματική P-u-T συμπεριφορά ενός πραγματικού αερίου μπορεί να γίνει σημαντική καθώς η πίεση του αερίου αυξάνεται και η θερμοκρασία μειώνεται. Με άλλα λόγια, η εξίσωση των ιδανικών αερίων γίνεται λιγότερο ακριβής καθώς η κατάσταση του αερίου κινείται πιο κοντά στην περιοχή κορεσμού.

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων περιγράφει με ακρίβεια την συμπεριφορά ενός αερίου όταν οι δυνάμεις μεταξύ μεμονωμένων μορίων του αερίου είναι αμελητέες. Καθώς η πίεση στο αέριο μειώνεται ή η θερμοκρασία αυξάνεται, η μέση ελεύθερη διαδρομή μεταξύ γειτονικών μορίων γίνεται μεγαλύτερη και η υπόθεση της συμπεριφοράς ιδανικού

αερίου γίνεται περισσότερο ακριβής. Καθώς η πίεση αυξάνει και η θερμοκρασία ελαττώνεται, τα μόρια στοιβάζονται πιο πυκνά και οι μεταξύ των μορίων ελκτικές δυνάμεις είναι σημαντικότερες. Υπό αυτές τις συνθήκες, η πραγματική πυκνότητα του αερίου θα ξεπερνά αυτήν που προβλέπεται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.1

Υπολογίστε τον ειδικό όγκο υδρατμού στις επόμενες δύο καταστάσεις:

α) $P = 5000 \text{ psia}$, $T = 1000^\circ \text{F}$

β) $P = 10.000 \text{ psia}$, $T = 800^\circ \text{F}$

Χρησιμοποιείστε την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τις τιμές του πίνακα B.3E.

Λύση

α) Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων έχουμε:

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{(10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ \text{R}) (1460^\circ \text{R})}{(18,01 \text{ lb}_m/\text{lbmol}) (5000 \text{ psia})}$$

$$= 0,174 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

Η τιμή για τον ειδικό όγκο που προκύπτει από τον πίνακα B.3E είναι:

$$v = 0,13105 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

Το επί τοις εκατό σφάλμα στον υπολογισμό του ειδικού όγκου σαν αποτέλεσμα της χρήσης της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων είναι:

$$\text{Επί τοις εκατό σφάλμα} = (100) \left(\frac{v_{\text{ιδανικό}} - v_{\text{πίνακα}}}{v_{\text{πίνακα}}} \right)$$

$$= (100) \left[\frac{(0,174 - 0,13105) \text{ ft}^3/\text{lb}_m}{0,13105 \text{ ft}^3/\text{lb}_m} \right] = 32,8\%$$

Το μάλλον μεγάλο αυτό σφάλμα οφείλεται στο γεγονός ότι η κατάσταση του αερίου είναι σχετικά κοντά στην περιοχή κορεσμού.

β) Γι' αυτή την κατάσταση, η πίεση είναι μεγαλύτερη και η θερμοκρασία χαμηλότερη από τις αντίστοιχες τιμές της περίπτωσης α, οπότε η κατάσταση είναι πλησιέστερα στην περιοχή κορεσμού. Θα πρέπει λοιπόν να περιμένουμε πως το σφάλμα όταν υπολογίζουμε τον ειδικό όγκο μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων θα υπερβαίνει το σφάλμα που προσδιορίστηκε για την κατάσταση που αναφέρεται στην περίπτωση α.

Ο ειδικός όγκος που υπολογίζεται προσεγγιστικά με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων είναι:

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{(10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ \text{R}) (1260^\circ \text{R})}{(18,01 \text{ lb}_m/\text{lbmol}) (10.000 \text{ psia})}$$

$$= 0,07507 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

Η τιμή του ειδικού όγκου από τον πίνακα B.3E είναι

$$v = 0,02765 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

και το επί τοις εκατό σφάλμα που προκύπτει από την χρήση της υπόθεσης ιδανικού αερίου είναι:

$$\text{Επί τοις εκατό σφάλμα} = 100 \cdot \left[\frac{(0,07507 - 0,02765) \text{ ft}^3/\text{lb}_m}{0,02765 \text{ ft}^3/\text{lb}_m} \right] = 172\%$$

Στην κατάσταση αυτή η υπόθεση ιδανικού αερίου προβλέπει τιμή ειδικού όγκου που είναι σχεδόν τρεις φορές μεγαλύτερη από την πραγματική τιμή. Προφανώς, το σφάλμα αυτό είναι απαράδεκτο και το παράδειγμα αυτό διευκρινίζει την σημασία του σφάλματος που μπορεί να προκύψει όταν χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων για τον καθορισμό ιδιοτήτων κοντά στην περιοχή κορεσμού. ■

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.2

Ψυκτικό R-134a έχει μοριακό βάρος 102,03. Υπολογίστε το επί τοις εκατό σφάλμα στον υπολογισμό του ειδικού όγκου μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων για πίεση 1,0 MPa και θερμοκρασία 60 °C.

Λύση

Ο ειδικός όγκος που υπολογίζεται με την υπόθεση ιδανικού αερίου είναι:

$$v = \frac{RT}{P} = \frac{(8,314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) (333 \text{ K})}{(102,03 \text{ kg/kmol}) (1 \text{ MPa})} \left(\frac{1 \text{ MPa}}{10^3 \text{ kPa}} \right) \\ = 0,0271 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Η τιμή από τον πίνακα C.2.3 γι' αυτή την κατάσταση είναι

$$v = 0,0231 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Το επί τοις εκατό σφάλμα στον υπολογισμό ιδανικού αερίου είναι:

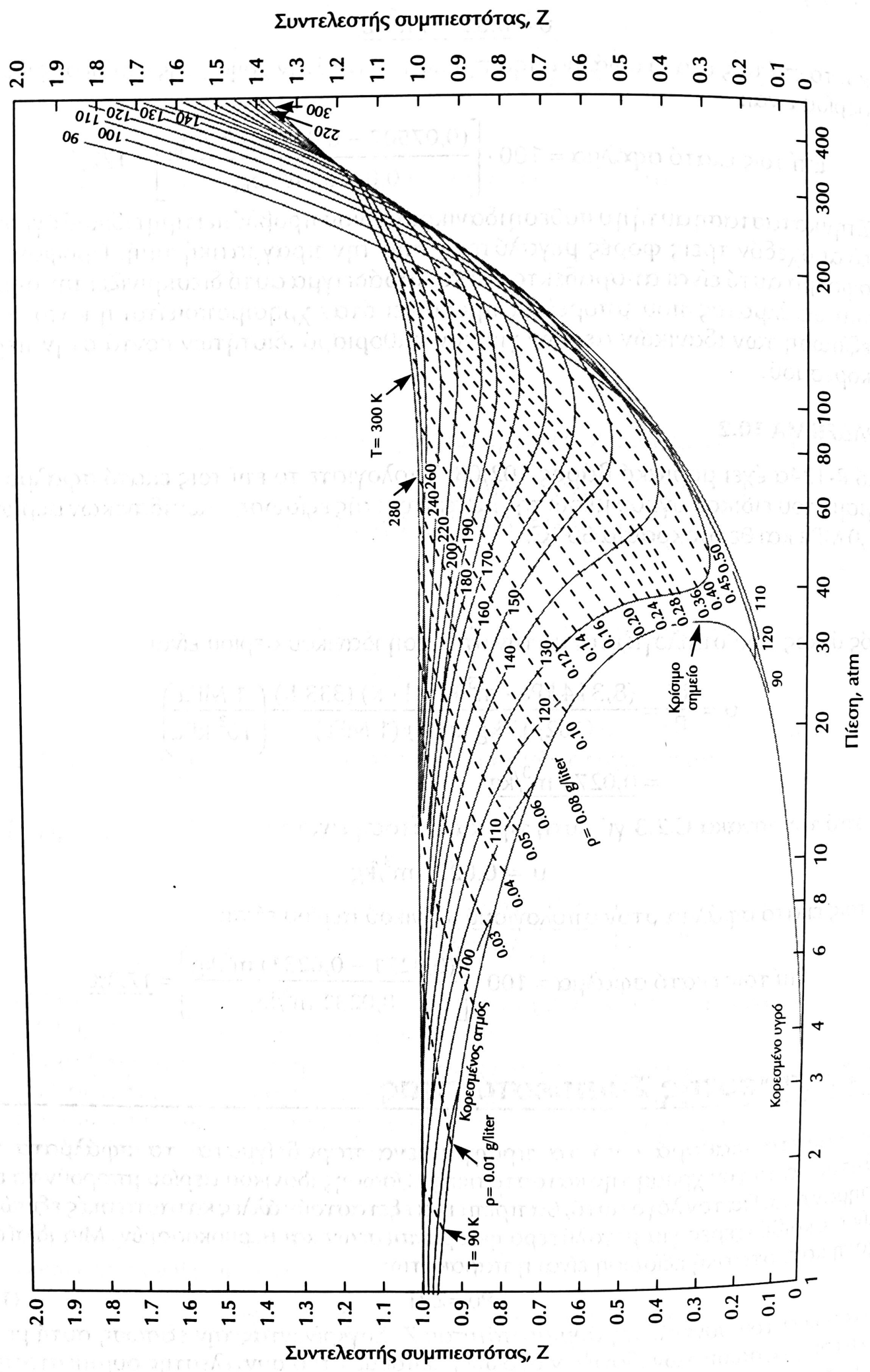
$$\text{Επί τοις εκατό σφάλμα} = 100 \cdot \left[\frac{(0,0271 - 0,0231) \text{ m}^3/\text{kg}}{0,0231 \text{ m}^3/\text{kg}} \right] = 17,3\% \quad \blacksquare$$

10.3 Συντελεστής Συμπιεστότητας

Όπως φαίνεται καθαρά από τα προηγούμενα παραδείγματα, τα σφάλματα που προκύπτουν από την χρήση της καταστατικής εξίσωσης ιδανικού αερίου μπορούν να είναι πολύ σημαντικά. Για τον λόγο αυτό, θα πρέπει να εξεταστούν άλλες καταστατικές εξισώσεις που είναι ακριβέστερες για μεγάλο φάσμα πιέσεων και θερμοκρασιών. Μια ιδιαίτερα εύχρηστη καταστατική εξίσωση είναι η παρακάτω:

$$Pv = ZRT \quad (10.2)$$

η οποία ροίζει τον συντελεστή συμπιεστότητας Z . Συγκρίνοντας την εξίσωση αυτή με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων βλέπουμε ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας μπορεί να ιδωθεί σαν ένα μέτρο του πόσο ένα αέριο προσεγγίζει την συμπεριφορά ιδανικού αερίου. Όταν ο συντελεστής Z είναι ίσος με 1.0, το αέριο συμπεριφέρεται ιδανικό. Στις κατα-



Σχήμα 10.1 Συντελεστής συμπίεσης για το Αζωτο.

στάσεις όπου το Z δεν είναι ίσο με τη μονάδα, το αέριο δε' είναι απόλυτα ιδανικό και η συμπεριφορά του είναι ακόμα λιγότερο ιδανική καθώς η τιμή του Z αποκλίνει περισσότερο από το 1,0.

Τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για ένα συγκεκριμένο αέριο μπορούν να υπολογισθούν από την εξίσωση 10.2 και από πειραματικές μετρήσεις των τιμών ισορροπίας για P , v και T . Απαξ και ο συντελεστής συμπιεστότητας έχει υπολογισθεί για ένα ευρύ φάσμα καταστάσεων, μπορεί εύκολα να παρουσιαστεί υπό γραφική μορφή. Το Σχήμα 10.1 παρουσιάζει τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας σαν συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας, οι οποίες έχουν αποκτηθεί με αυτόν τον τρόπο για το Αζωτο. Στοιχεία για τον συντελεστή συμπιεστότητας πολλών άλλων αερίων είναι επίσης διαθέσιμα και γραφικές παραστάσεις σαν αυτή του σχήματος 10.1 μπορούν να βρεθούν στις παραπομπές που απαριθμούνται στο τμήμα "Θερμοδυναμικές Ιδιότητες" της Βιβλιογραφίας.

Από το σχήμα 10.1, είναι φανερό το γεγονός ότι ο συντελεστής συμπιεστότητας προσεγγίζει το 1.0 καθώς η πίεση στο αέριο ελαττώνεται στο μηδέν ανεξάρτητα από την θερμοκρασία του αερίου. Στην πράξη, πειραματικές ενδείξεις δείχνουν ότι όλα τα αέρια προσεγγίζουν τη συμπεριφορά ιδανικού αερίου καθώς η πίεση μειώνεται στο μηδέν. Ο συντελεστής συμπιεστότητας για το άζωτο για θερμοκρασίες μέχρι 300 K και πιέσεις μέχρι 100 atm είναι μικρότερος από το 1,0. Για πιέσεις μεγαλύτερες από 100 atm, ο συντελεστής συμπιεστότητας του αζώτου μπορεί να ξεπεράσει το 1,0. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι το μέγεθος του σφάλματος που μπορεί να προκύψει από την χρήση της εξίσωσης των ιδανικών αερίων κοντά στο κρίσιμο σημείο και σε πιέσεις άνω των 300 atm είναι σημαντικό.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.3.

Να υπολογιστεί ο ειδικός όγκος αζώτου για πίεση 450 psia και θερμοκρασία 300 °R.

- Υποθέστε συμπεριφορά ιδανικού αερίου
- Χρησιμοποιείστε τον συντελεστή συμπιεστότητας και την εξίσωση 10.2.

Λύση

- Υποθέτοντας συμπεριφορά ιδανικού αερίου για το άζωτο έχουμε:

$$v_{\text{ideal}} = \frac{RT}{P} = \frac{(10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol}^\circ\text{R})(300^\circ\text{R})}{(28,01 \text{ lb}_m/\text{lbmol})(450 \text{ psia})} = 0,2554 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

- Η πίεση του αζώτου σε ατμόσφαιρες είναι:

$$P = \frac{450 \text{ psia}}{14,7 \text{ psia/atm}} = 30,6 \text{ atm}$$

Από το σχήμα 10.1, ο συντελεστής συμπιεστότητας στην δεδομένη πίεση και θερμοκρασία 300 °R (167 K) είναι

$$Z = 0,88$$

οπότε ο ειδικός όγκος είναι:

$$v = \frac{ZRT}{P} = Zv_{\text{ideal}} = 0,88 (0,2554 \text{ ft}^3/\text{lb}_m)$$

$$= 0,225 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$$

$$0,225$$

Ο ειδικός όγκος που υπολογίστηκε από την καταστ. ατική εξίσωση των ιδανικών αερίων είναι κατά 14 % μεγαλύτερος από την τιμή που υπολογίστηκε από την εξίσωση 10.2. Ο ειδικός όγκος θα μπορούσε επίσης να υπολογισθεί χρησιμοποιώντας την τιμή της πυκνότητας που παριστάνεται γραφικά στο σχήμα 10.1.

$$\rho \approx 0,07 \text{ g/cm}^3$$

ή

$$\begin{aligned} v &= \frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{0,07 \text{ g/cm}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} \right) \left(\frac{10^3 \text{ g}}{\text{kg}} \right) \frac{(3,2808 \text{ ft/m})^3}{(2,2046 \text{ lb}_m/\text{kg})} \\ &= 0,229 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \end{aligned}$$

Η διαφορά μεταξύ της τιμής αυτής και εκείνης που υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης 10.2 μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη ακρίβεια που έχουμε όταν διαβάζουμε τιμές από το σχήμα 10.1. ■

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.4

Άζωτο έχει πυκνότητα $0,14 \text{ g/cm}^3$ και θερμοκρασία 150 K. Να υπολογιστεί ο συντελεστής συμπίεστικότητας και η πίεση του αζώτου.

Λύση

Από το Σχήμα 10.1 η τιμή του Z είναι

$$Z \approx 0,71$$

και η πίεση επίσης από το σχήμα 10.1 είναι προσεγγιστικά

$$P = (44 \text{ atm}) (0,1013 \text{ MPa/atm}) = 4,46 \text{ MPa}$$

Η πίεση θα μπορούσε επίσης να υπολογιστεί από την εξίσωση 10.2 ως εξής:

$$\begin{aligned} P &= \frac{ZRT}{v} = \rho ZRT \\ &= (0,14 \text{ g/cm}^3) (0,71) \left(\frac{8,314 \times 10^{-3} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}}{28,013 \text{ kg/kmol}} \right) (150 \text{ K}) \\ &\quad \times \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) (10^6 \text{ cm}^3/\text{m}^3) \\ &= 4,43 \text{ MPa} \end{aligned}$$

10.4 Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων

Οι γραφικές παραστάσεις του συντελεστή συμπίεστικότητας για όλα τα αέρια παρουσιάζουν παρόμοιες τάσεις και μπορούν να ενοποιηθούν σε ένα μόνο γράφημα με κατάλληλες επιλογές για τις συντεταγμένες αυτού. Εάν οι τιμές πίεσης και θερμοκρασίας κανονικοποιηθούν ως προς την πίεση και την θερμοκρασία στην κρίσιμη κατάσταση, τα διαγράμματα συμπίεστικότητας πρακτικά για όλα τα αέρια είναι περίπου ίδια. Αυτή η παρατήρηση αποτελεί την βάση για την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων, η οποία λέει ότι οι

συντελεστές συμπιεστότητας για όλα σχεδόν τα αέρια είναι ίδιοι όταν τα αέρια έχουν την ίδια ανηγμένη πίεση και ανηγμένη θερμοκρασία.

Ο λόγος μιας ιδιότητας προς την τιμή της ιδιότητας αυτής στην κρίσιμη κατάσταση ονομάζεται *ανηγμένη ιδιότητα*. Επομένως η *ανηγμένη πίεση* ορίζεται ως εξής:

$$P_R \equiv \frac{P}{P_c} \quad (10.3)$$

Η *ανηγμένη θερμοκρασία*, που ορίζεται ανάλογα, είναι:

$$T_R \equiv \frac{T}{T_c} \quad (10.4)$$

και ο *ανηγμένος ειδικός όγκος* είναι:

$$v_R \equiv \frac{v}{v_c} \quad (10.5)$$

Ο *ανηγμένος ειδικός όγκος* που ορίζεται στην εξίσωση 10.5 δεν χρησιμοποιείται συχνά σε υπολογισμούς και συνήθως αντικαθίσταται από έναν ψευδο-ανηγμένο ειδικό όγκο, ο οποίος ορίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$v'_R = \frac{v}{RT_c/P_c} \quad (10.6)$$

Σύμφωνα με την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων, ο συντελεστής συμπιεστότητας για οποιοδήποτε αέριο είναι συνάρτηση μόνο των P_R και T_R ,

$$Z = Z(P_R, T_R) \quad (10.7)$$

και μπορεί να παρασταθεί σ' ένα μόνο διάγραμμα που ονομάζεται *γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας*. Γενικευμένα διαγράμματα συμπιεστότητας περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Ε. Τα δεδομένα είναι χωρισμένα σε τρία σχήματα για λόγους σαφήνειας και ακρίβειας, καθένα από τα οποία εφαρμόζεται για διαφορετική περιοχή ανηγμένων πιέσεων. Οι τιμές των ιδιοτήτων για ορισμένα κοινά αέρια στην κρίσιμη κατάσταση βρίσκονται στον πίνακα Η.1 και τον πίνακα Η.1Ε του παραρτήματος.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.5

Υπολογίστε προσεγγιστικά τον ειδικό όγκο του μεθανίου (CH_4) υπό πίεση 4710 psia και θερμοκρασία 228 °F.

Λύση

Οι κρίσιμες σταθερές και το μοριακό βάρος του μεθανίου από τον πίνακα Η.1Ε είναι:

$$T_c = 344 \text{ }^\circ\text{R}, \quad P_c = 672,9 \text{ psia}, \quad M = 16,043 \text{ lb}_m/\text{lbmol}$$

Οι ανηγμένες ιδιότητες λοιπόν θα είναι:

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{688^\circ\text{R}}{344^\circ\text{R}} = 2,0$$

$$P_R = \frac{P}{P_c} = \frac{4710 \text{ psia}}{672,9 \text{ psia}} = 7,0$$

Από το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας του Σχήματος E.3E, ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος είναι

$$v'_R = 0,30$$

και ο ειδικός όγκος που υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης 10.6 είναι:

$$\begin{aligned} v &= \frac{v'_R RT_c}{P_c} = \frac{(0,30) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ\text{R}) (344^\circ\text{R})}{(672,9 \text{ psia}) (16,043 \text{ lb}_m/\text{lbmol})} \\ &= \underline{0,103 \text{ ft}^3/\text{lb}_m} \end{aligned}$$

Αν είχαμε υποθέσει ότι το μεθάνιο είναι ιδανικό αέριο, τότε η τιμή του ειδικού όγκου που θα είχαμε υπολογίσει θα ήταν:

$$\begin{aligned} v &= \frac{RT}{P} = \left(\frac{10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ\text{R}}{16,043 \text{ lb}_m/\text{lbmol}} \right) \left(\frac{688^\circ\text{R}}{4713 \text{ psia}} \right) \\ &= \underline{0,0977 \text{ ft}^3/\text{lb}_m} \end{aligned}$$

η οποία παρουσιάζει σφάλμα 4,5% περίπου. ■

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.6.

Να υπολογιστεί προσεγγιστικά η θερμοκρασία διοξειδίου του άνθρακα που βρίσκεται υπό πίεση 22,17 MPa και έχει ειδικό όγκο $3,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$.

Λύση

Οι κρίσιμες σταθερές του διοξειδίου του άνθρακα από τον πίνακα H.1 είναι:

$$P_c = 7,39 \text{ MPa} \quad \text{και} \quad T_c = 304,2 \text{ K}$$

Η ανηγμένη πίεση του CO_2 είναι

$$P_R = \frac{P}{P_c} = \frac{22,17 \text{ MPa}}{7,39 \text{ MPa}} = 3,0$$

και ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος είναι:

$$v'_R = \frac{v}{RT_c/P_c} = \frac{(3,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}) (7,39 \text{ MPa}) (44,01 \text{ kg/kmol})}{(8,314 \times 10^{-3} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) (304,2 \text{ K})} = 0,4$$

Από το Σχήμα E.3 για τις δεδομένες τιμές των P_R και v'_R υπολογίζεται η τιμή της ανηγμένης θερμοκρασίας

$$T_R = 1,5$$

και επομένως η θερμοκρασία T θα είναι:

$$T = T_R T_c = 1,5 (304,2 \text{ K}) = \underline{456 \text{ K}}$$

Αν είχαμε υποθέσει ότι το διοξείδιο του άνθρακα έχει συμπεριφορά ιδανικού αερίου, τότε η

$$T = \frac{P_u}{R} = \frac{(22,17 \text{ MPa}) (3,11 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}) (44,01 \text{ kg/kmol})}{(8,314 \times 10^{-3} \text{ MPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K})} = 365 \text{ K}$$

η οποία τιμή παρουσιάζει σφάλμα περίπου 20 %.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.7

Να υπολογίσετε τον ειδικό όγκο του ψυκτικού R-12 σε πίεση 160 psia και θερμοκρασία 140 °F χρησιμοποιώντας το γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας και να συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την αντίστοιχη τιμή του πίνακα.

Λύση

Από τις κρίσιμες ιδιότητες του πίνακα Η.1Ε, οι ανηγμένες ιδιότητες υπολογίζονται ως εξής:

$$P_R = \frac{P}{P_c} = \frac{160 \text{ psia}}{598,3 \text{ psia}} = 0,267$$

$$T_R = \frac{T}{T_c} = \frac{600^\circ \text{F}}{693^\circ \text{R}} = 0,87$$

Η τιμή του Z από το σχήμα Ε.2 σ' αυτή την ανηγμένη κατάσταση είναι

$$Z \approx 0,86$$

και ο ειδικός όγκος είναι:

$$\begin{aligned} v &= \frac{ZRT}{P} = \frac{(0,86) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ \text{R}) (600^\circ \text{R})}{(160 \text{ psia}) (120,91 \text{ lb}_m/\text{lbmol})} \\ &= 0,286 \text{ ft}^3/\text{lb}_m \end{aligned}$$

Ο ειδικός όγκος του R-12 για την δεδομένη κατάσταση από τον πίνακα C1.3Ε είναι $v = 0,277 \text{ ft}^3/\text{lb}_m$. Η σύγκριση με το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι το σφάλμα μεταξύ αυτής της τιμής και της τιμής του ειδικού όγκου από τον πίνακα είναι της τάξεως του 3.2 %.

10.5 Άλλες Καταστατικές Εξισώσεις

Στην προσπάθεια να περιγραφεί η συμπεριφορά P-u-T διαφόρων ουσιών με αναλυτική μορφή, έχει αναπτυχθεί ένας σημαντικός αριθμός άλλων καταστατικών εξισώσεων. Αν και καμία από τις υπάρχουσες καταστατικές εξισώσεις δεῖν είναι επαρκής για ολόκληρη την περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων, η ακρίβεια των υπολογισμών που παρέχεται από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων μπορεί να βελτιωθεί. Σ' αυτό το υποκεφάλαιο εξετάζονται διάφορες καταστατικές εξισώσεις που είναι αντιπροσωπευτικές αυτών που είναι διαθέσιμες στην βιβλιογραφία. Μπορούν δε να ταξινομηθούν ανάλογα με το αν είναι γενικευμένες, εμπειρικές ή θεωρητικές εξισώσεις.

Οι γενικευμένες καταστατικές εξισώσεις, που συνήθως είναι εξισώσεις δύο σταθερών, είναι οι λιγότερο περίπλοκες από μαθηματική άποψη. Εξαιτίας της σχετικής απλότητάς τους, το πεδίο εφαρμογής τους περιορίζεται σε καταστάσεις όπου η πυκνότητα είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη στην κρίσιμη κατάσταση. Οι δύο σταθερές που εμφανίζονται στις εξισώσεις εκτιμώνται με βάση την γενικευμένη συμπεριφορά μιας ουσίας. Εφόσον η κρίσιμη ισόθερμη σε ένα διάγραμμα P-u παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (inflection) στην

κρίσιμη κατάσταση, η κλίση (ή η πρώτη μερική παράγωγος) και η δεύτερη μερική παράγωγος της πίεσης ως προς τον ειδικό όγκο είναι μηδενικές στην κρίσιμη κατάσταση. Οι δύο αυτές συνθήκες επαρκούν για την εκτίμηση δύο αυθαίρετων σταθερών.

Η παλαιότερη των γενικευμένων καταστατικών εξισώσεων είναι η εξίσωση van der Waals,

$$\left(P + \frac{\alpha}{\bar{v}^2} \right) (\bar{v} - b) = \bar{R}T \quad (10.8)$$

Η εξίσωση van der Waals αντιπροσωπεύει μια προσπάθεια να βελτιωθεί η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων με βάση την φυσική λογική. Για παράδειγμα, η σταθερά b έχει σκοπό να λάβει υπόψη τον όγκο που καταλαμβάνεται από τα μόρια του αερίου και ο όρος που εμπεριέχει την σταθερά α περιλαμβάνεται ως διορθωτικός παράγοντας για τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Και οι δύο αυτοί όροι παραβλέπονται στο μοντέλο του ιδανικού αερίου.

Οι παράγωγοι στην κρίσιμη κατάσταση που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των σταθερών α και b μπορούν να εκφραστούν ως εξής:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}} \right)_{T_c, P_c} = 0 \quad \text{και} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{v}^2} \right)_{T_c, P_c} = 0 \quad (10.9)$$

Από την καταστατική εξίσωση van der Waals και την εξίσωση 10.9, οι σταθερές α και b μπορούν να υπολογισθούν ως εξής:

$$\alpha = \left(\frac{27}{64} \right) \left(\frac{\bar{R}^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad (10.10)$$

και

$$b = \frac{\bar{R}T_c}{8P_c} \quad (10.11)$$

Με αυτές τις τιμές των α και b , ο συντελεστής συμπίεσότητας στην κρίσιμη κατάσταση που υπολογίζεται από την εξίσωση van der Waals δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$Z_c = \frac{P_c \bar{v}_c}{\bar{R}T_c} = \frac{3}{8} \quad (10.12)$$

Η τιμή αυτή είναι υψηλότερη από τον συντελεστή συμπίεσότητας για την κρίσιμη κατάσταση που έχει παρατηρηθεί πειραματικά για οποιαδήποτε γνωστή ουσία. Γενικά, ο συντελεστής συμπίεσότητας στην κρίσιμη κατάσταση είναι μικρότερος από 0,3 περίπου.

Η ακρίβεια των προβλέψεων που παρέχονται από την εξίσωση van der Waals μπορεί αντίθετα να βελτιωθεί αν οι σταθερές α και b εκτιμηθούν μέσω πειραματικών μετρήσεων P - v - T . Τότε βρίσκεται ότι οι σταθερές α και b εξαρτώνται από την θερμοκρασία μάλλον παρά είναι σταθερές.

Άλλες γενικευμένες καταστατικές εξισώσεις δύο σταθερών είναι η εξίσωση Berthelot

$$\left(P + \frac{\alpha}{T \bar{v}^2} \right) (\bar{v} - b) = \bar{R}T \quad (10.13)$$

και η εξίσωση Redlich-Kwong

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v} - b} - \frac{a}{\bar{v}(\bar{v} + b)T^{1/2}} \quad (10.14)$$

Οι σταθερές a και b στις Εξισώσεις 10.13 και 10.14 είναι διαφορετικές από τις σταθερές στην εξίσωση van der Waals, αλλά μπορούν και αυτές να υπολογισθούν από την γενικευμένη συμπεριφορά που περιγράφεται από την Εξίσωση 10.9. Η εκτίμηση αυτών των σταθερών αφήνεται σαν άσκηση στα προβλήματα στο τέλος του κεφαλαίου. Η εξίσωση Berthelot είναι ακριβέστερη από την εξίσωση van der Waals, αλλά η εφαρμογή της περιορίζεται σε χαμηλές πιέσεις. Αντίθετα, η εξίσωση Redlich-Kwong έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει σημαντική ακρίβεια σε υψηλές πιέσεις.

Παραδείγματα των εμπειρικών καταστατικών εξισώσεων είναι οι εξισώσεις Beattie-Bridgeman, η οποία έχει πέντε σταθερές

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}^2} \left(1 - \frac{c}{\bar{v}T^2} \right) (\bar{v} + B) - \frac{A}{\bar{v}^2} \quad (10.15)$$

όπου

$$A = A_0 \left(1 - \frac{\alpha}{\bar{v}} \right) \quad \text{και} \quad B = B_0 \left(1 - \frac{b}{\bar{v}} \right) \quad (10.16)$$

και η εξίσωση Benedict-Webb-Rubbin, που έχει οκτώ σταθερές.

$$P = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} + \left(B_0 \bar{R}T - A_0 \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{1}{\bar{v}^2} + \frac{b \bar{R}T - \alpha}{\bar{v}^3} + \frac{\alpha \alpha}{\bar{v}^6} + \frac{c}{\bar{v}^3 T^2} \left(1 + \frac{\gamma}{\bar{v}^2} \right) e^{-\gamma/\bar{v}^2} \quad (10.17)$$

Οι εξισώσεις αυτές διαφέρουν από τις γενικευμένες εξισώσεις ως προς το ότι είναι πολύ πιο πολύπλοκες από μαθηματική άποψη και ως προς το ότι οι σταθερές καθορίζονται από πειραματικά δεδομένα μάλλον παρά από την γενικευμένη συμπεριφορά. Παρά το γεγονός ότι η επιπρόσθετη πολυπλοκότητα αποτελεί μειονέκτημα για κάποιες εφαρμογές, τα αποτελέσματα που παρέχονται μέσω των εξισώσεων αυτών είναι γενικά πολύ καλύτερα από αυτά των γενικευμένων εξισώσεων δύο σταθερών. Η εξίσωση Beattie-Bridgeman είναι μια αρκετά δημοφιλής καταστατική εξίσωση, παρέχοντας καλή ακρίβεια για καταστάσεις που έχουν πυκνότητα μικρότερη από περίπου 0,8 ρ_c . Η περισσότερο πολύπλοκη εξίσωση Benedict-Webb-Rubin είναι εφαρμόσιμη για υψηλότερες πυκνότητες μέχρι περίπου 2,5 ρ_c . Οι τιμές των σταθερών τ.ου εμφανίζονται στις Εξισώσεις 10.15 ως 10.17 παρουσιάζονται στον πίνακα Η.2 και Η.2Ε για διάφορα κοινά αέρια.

Μια πολύ γνωστή θεωρητική καταστατική εξίσωση είναι η εξίσωση δυναμοσειράς (virial), η οποία και έχει αναπτυχθεί από αρχές της κινητικής θεωρίας. Στην εξίσωση αυτή, ο όρος $P\bar{v}$ εκφράζεται ως μια άπειρη σειρά της μορφής

ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

$$P\bar{v} = \bar{R}T \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \right)$$

(10.18)

Οι συντελεστές B, C, D, \dots στην εξίσωση αυτή δεν είναι σταθερές αλλά εξαρτώνται από την θερμοκρασία και καλούνται συντελεστές δυναμοσειράς. Ο πρώτος συντελεστής δυναμοσειράς δίνεται από το γινόμενο RT . Εκφράσεις για τους υπόλοιπους συντελεστές θα μπορούσαν να αναπτυχθούν από την κινητική θεωρία ή με τη βοήθεια της στατικής μηχανικής και πειραματικών μετρήσεων, αν και ο υπολογισμός των συντελεστών αυτών είναι αρκετά περίπλοκος. Το πλεονέκτημα της καταστατικής εξίσωσης δυναμοσειράς είναι ότι παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια για μια πολύ ευρύτερη περιοχή πυκνοτήτων από ό,τι οι γενικευμένες και εμπειρικές εξισώσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως.

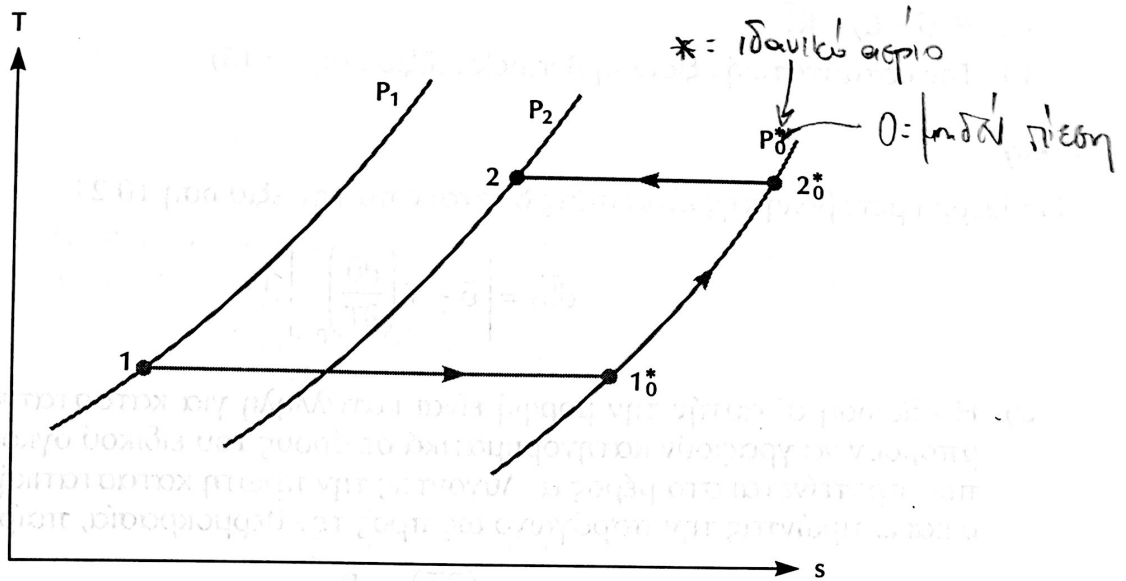
10.6 Γενικευμένα Διαγράμματα Ιδιοτήτων των Πραγματικών Αερίων

Στο υποκεφάλαιο αυτό ασχολούμαστε με την εκτίμηση της εσωτερικής ενέργειας, της ενθαλπίας και της εντροπίας των πραγματικών αερίων. Η εκτίμηση αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με την βοήθεια των γενικών εξισώσεων για την ενθαλπία και την εντροπία που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο 9 και με μια καταστατική εξίσωση που περιγράφει την P - v - T συμπεριφορά του πραγματικού αερίου.

Η συμπεριφορά όλων των πραγματικών αερίων προσεγγίζει την συμπεριφορά ιδανικού αερίου σε χαμηλές πιέσεις και το γεγονός αυτό μπορούμε να εκμεταλλευτούμε κατά την εκτίμηση των ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων. Όπως φαίνεται στο Τμήμα 9.7.3, μια διαδικασία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της μεταβολής της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου είναι να φανταστούμε ότι το αέριο υφίσταται μια ισόθερμη διεργασία από την πραγματική αρχική κατάσταση έως μια κατάσταση σε πολύ χαμηλή πίεση P_0 , όπου η συμπεριφορά του αερίου είναι ιδανική. Η διεργασία αυτή θα ακολουθείται από μια διεργασία σταθερής πίεσης κατά την οποία το αέριο αποκτά την πραγματική τελική θερμοκρασία και τελικά το αέριο θα έφτανε την τελική κατάσταση μέσω μιας δεύτερης ισόθερμης διεργασίας. Η τεχνική αυτή απεικονίζεται στο Σχήμα 10.2. Ο δείκτης με τον αστερίσκο στο Σχήμα 10.2 δηλώνει κατάσταση ιδανικού αερίου και ο δείκτης μηδέν δηλώνει καταστάσεις σε πολύ χαμηλές ή μηδενικές πιέσεις. Να θυμηθούμε τη γενική εξίσωση για την μεταβολή της ενθαλπίας μιάς απλής συμπιεστής ουσίας (Την Εξίσωση 9.35), που γράφεται εδώ υπό γραμμομοριακή μορφή ως εξής:

$$d\bar{h} = \bar{c}_p dT + \left[\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_p \right] dP \quad (10.19)$$

Ας σημειωθεί ότι για την σειρά των διεργασιών που απεικονίζονται στο Σχήμα 10.2, ο πρώτος όρος στο δεξιό μέλος της Εξίσωσης 10.19 εκλείπει κατά τις ισόθερμες διαδρομές και χρειάζεται να εκτιμηθεί μόνο κατά την διεργασία σταθερής πίεσης υπό μηδενική πίεση, όπου η συμπεριφορά του αερίου είναι ιδανική. Η ειδική ερμότητα του ιδανικού αερίου είναι $\bar{c}_{p,0}$ και εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία. Επιπροσθέτως, ο δεύτερος όρος στο δεξιό μέλος της Εξίσωσης 10.19 εκλείπει κατά την διαδρομή σταθερής πίεσης. Με άλλα λόγια, η μεταβολή της ενθαλπίας του πραγματικού αερίου μπορεί να χωριστεί σε τρεις όρους που



Σχήμα 10.2 Απεικόνιση των διεργασιών που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της μεταβολής της ενθαλπίας πραγματικών αερίων.

αποτελούνται από την μεταβολή της ενθαλπίας του αερίου υπό ιδανικές συνθήκες, $d\bar{h}^*$ και τις μεταβολές της ενθαλπίας που λαμβάνουν χώρα ως αποτέλεσμα των μεταβολών της πίεσης κατά την διάρκεια μιας ισόθερμης διεργασίας, $d\bar{h}_T$.

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \int_{P_1}^0 d\bar{h}_T + \int_{T_1}^{T_2} d\bar{h}^* + \int_0^{P_2} d\bar{h}_T \quad (10.20)$$

όπου

$$d\bar{h}_T = \left[\bar{u} - T \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (10.21)$$

και

$$d\bar{h}^* = \bar{c}_{p,0} dT$$

Τα ολοκληρώματα που περιέχουν τον όρο $d\bar{h}_T$ μπορούν να ερμηνευθούν ως διορθώσεις που πρέπει να εφαρμοσθούν στην μεταβολή της ενθαλπίας ιδανικού αερίου έτσι ώστε να πετύχουμε την μεταβολή της ενθαλπίας του πραγματικού αερίου. Οι διορθώσεις αυτές είναι απαραίτητες αφού η ενθαλπία ενός πραγματικού αερίου, σε αντίθεση με αυτή ενός ιδανικού αερίου, εξαρτάται τόσο από την πίεση όσο και από την θερμοκρασία. Βασικά, αυτό που απαιτείται για την εκτίμηση του όρου $d\bar{h}_T$ είναι μια καταστατική εξίσωση που περιγράφει επαρκώς την P-u-T συμπεριφορά του πραγματικού αερίου. Η ιδέα αυτή επεξηγείται στο επόμενο παράδειγμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.8

Να εξαχθεί μια έκφραση για την μεταβολή της ενθαλπίας ενός αερίου κατά την διάρκεια μιας ισόθερμης διεργασίας από την κατάσταση 1 στην κατάσταση 2 υποθέτοντας ότι η P-u-T συμπεριφορά του αερίου δίνεται από τις παρακάτω καταστατικές εξισώσεις:

$$\alpha) P(\bar{v} - b) = R\bar{T}$$

$\beta)$ Την καταστατική εξίσωση Berthelot (Εξίσωση 10.13)

Λύση

Η ισόθερμη μεταβολή της ενθαλπίας δίνεται από την εξίσωση 10.21

$$d\bar{h}_T = \left[\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \right] dP = (10.21)$$

$\alpha)$ Η εξίσωση σ' αυτήν την μορφή είναι κατάλληλη για καταστατικές εξισώσεις που μπορούν να γραφούν κατηγορηματικά σε όρους του ειδικού όγκου όπως η εξίσωση που προτείνεται στο μέρος α . Λύνοντας την πρώτη καταστατική εξίσωση ως προς \bar{v} και εκτιμώντας την παράγωγο ως προς την θερμοκρασία, παίρνουμε

$$(10.18) \Rightarrow P\bar{v} = R\bar{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Με αντικατάσταση στην Εξίσωση 10.21 παίρνουμε

$$d\bar{h}_T = \left(\bar{v} - \frac{R\bar{T}}{P} \right) dP, \text{ δηλαδή } \bar{v} - b = \frac{R\bar{T}}{P}$$

και απαλείφοντας τον όρο \bar{v} χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση παίρνουμε:

$$d\bar{h}_T = b dP$$

Συνεπώς

$$\int_1^2 d\bar{h}_T = \int_{P_1}^{P_2} b dP = \underline{b(P_2 - P_1)}$$

$\beta)$ Εάν η συμπεριφορά P-u-T περιγράφεται από την καταστατική εξίσωση Berthelot, η εξίσωση 10.21 δεν είναι ιδιαίτερα βολική αφού η εξίσωση Berthelot δεν μπορεί εύκολα να εκφραστεί σε μορφή που να είναι κατηγορηματική ως προς \bar{v} . Μπορεί όμως να εκφραστεί σε μορφή που να είναι σαφής ως προς την πίεση, $P = P(\bar{v}, T)$. Επομένως, εκφράζουμε τον όρο dP στην Εξίσωση 10.21 ως προς τους όρους \bar{v} και T , χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 9.2:

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{v}} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}} \right)_T d\bar{v}$$

Για μια ισόθερμη διεργασία, η εξίσωση αυτή γίνεται

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}} \right)_T d\bar{v}$$

και έτσι η Εξίσωση 10.21 μπορεί να γραφεί ως εξής

$$d\bar{h}_T = \left[\bar{v} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}} \right)_T - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{v}} \right)_T \right] d\bar{v}$$

Χρησιμοποιώντας την κυκλική σχέση, (Εξίσωση 9.8), για να απλοποιήσουμε τον δεύτερο όρο στις παρενθέσεις, παίρνουμε

$$d\bar{h}_T = \left[\bar{u} \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{u}} \right)_T - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{u}} \right] d\bar{u}$$

Για την καταστατική εξίσωση Berthelot, οι παράγωγοι γίνονται

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{u}} \right)_T = - \frac{\bar{R}T}{(\bar{u} - b)^2} + \frac{2\alpha}{T\bar{u}^3}$$

και

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\bar{u}} = \frac{\bar{R}}{(\bar{u} - b)} + \frac{\alpha}{T^2\bar{u}^2}$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση για το $d\bar{h}_T$ που βρήκαμε πιο πάνω και απλοποιώντας έχουμε

$$d\bar{h}_T = \left[\frac{3\alpha}{T\bar{u}^2} - \frac{\bar{R}Tb}{(\bar{u} - b)^2} \right] d\bar{u}$$

Έτσι

$$\begin{aligned} \int_1^2 d\bar{h}_T &= \int_{\bar{u}_1}^{\bar{u}_2} \left[\frac{3\alpha}{T\bar{u}^2} - \frac{\bar{R}Tb}{(\bar{u} - b)^2} \right] d\bar{u} \\ &= \frac{3\alpha}{T} \left(\frac{1}{\bar{u}_1} - \frac{1}{\bar{u}_2} \right) + \bar{R}Tb \left(\frac{1}{\bar{u}_2 - b} - \frac{1}{\bar{u}_1 - b} \right) \end{aligned}$$

Η Εξίσωση 10.21 μπορεί να εκφραστεί με μια πολύ γενικότερη μορφή εάν η καταστατική εξίσωση γραφεί σε όρους ενός συντελεστή συμπίεστικότητας. Ο συντελεστής συμπίεστικότητας μπορεί να βρεθεί από οποιαδήποτε καταστατική εξίσωση που περιγράφει επαρκώς την συμπεριφορά P-u-T του αερίου. Μερικές από τις εξισώσεις αυτές μελετήθηκαν στο προηγούμενο τμήμα. Επομένως

$$\bar{u} = \frac{Z\bar{R}T}{P}$$

και

$$\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_P = \frac{Z\bar{R}}{P} + \frac{\bar{R}T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις αυτές στην εξίσωση 10.21 και απλοποιώντας, παίρνουμε

$$d\bar{h}_T = - \frac{\bar{R}T^2}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P dP \quad (10.22)$$

Για να γενικεύσουμε τα αποτελέσματα που ακολουθούν, εκτελούμε ένα μετασχηματισμό στις ανηγμένες συντεταγμένες T_R και P_R . Εφόσον $P = P_c P_R$ και $T = T_c T_R$ και εφόσον οι P_c και T_c είναι σταθερές, η Εξίσωση 10.22 μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$d\bar{h}_T = - \frac{\bar{R} (T_c T_R)^2}{(P_c P_R)} \left[\frac{\partial Z}{\partial (T_c T_R)} \right]_{P_R} d(P_c P_R)$$

ή

$$\frac{d\bar{h}_T}{RT_c} = - T_R^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R)$$

Η έκφραση αυτή μπορεί να ολοκληρωθεί για την ισόθερμη διαδρομή, που συνδέει μια κατάσταση πραγματικού αερίου σε μειωμένη πίεση P_R με την κατάσταση ιδανικού αερίου σε μηδενική πίεση για να πάρουμε

$$\frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{RT_c} = - \int_{P_R}^0 T_R^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R)$$

ή

$$\frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{RT_c} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R) \quad (10.23)$$

Η Εξίσωση 10.23 ανιπροσωπεύει την κανονικοποιημένη (ή αδιάστατη) μεταβολή της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου λόγω μιας ισόθερμης μεταβολής στην πίεση από μηδενική πίεση σε πίεση που αντιστοιχεί στην P_R . Μ' αυτό το αποτέλεσμα, η μεταβολή στην ενθαλπία ενός πραγματικού αερίου που υφίσταται μια μεταβολή από την κατάσταση 1 στην 2, όπως στο Σχήμα 10.2, μπορεί να εκφραστεί, από την Εξίσωση 10.20, ως εξής:

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = (\bar{h}_2 - \bar{h}_2^*)_{T_2} + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*) + (\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}$$

ή

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \bar{R} T_c \left[\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{RT_c} - \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{RT_c} \right] + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*) \quad (10.24)$$

Η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια μπορεί να υπολογισθεί από την μεταβολή της ενθαλπίας και την καταστατική εξίσωση για το πραγματικό αέριο. Αφού

$$\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} \quad \text{και} \quad P\bar{v} = Z\bar{R}T$$

τότε

$$\begin{aligned} \bar{u}_2 - \bar{u}_1 &= (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - (P_2\bar{v}_2 - P_1\bar{v}_1) \\ &= (\bar{h}_2 - \bar{h}_1) - \bar{R} (Z_2 T_2 - Z_1 T_1) \end{aligned} \quad (10.25)$$

Μια λύση κλειστού τύπου για το ολοκλήρωμα στην Εξίσωση 10.23 δύσκολα είναι εφικτή επειδή οι εκφράσεις για τον συντελεστή συμπίεστος Z είναι απλές συναρτήσεις των P_R και T_R . Για τον λόγο αυτό η αριθμητική εκτίμηση του ολοκληρώματος είναι συνήθως απαραίτητη.

Τα δεδομένα από το γενικευμένο διάγραμμα συμπίεστος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμηθεί αριθμητικά το ολοκλήρωμα στην Εξίσωση 10.23 και να κατασκευαστεί ένα γενικευμένο διάγραμμα για την ενθαλπία. Η αναγκαία διαδικασία μπορεί να γίνει αντιληπτή αν φανταστούμε ότι ο συντελεστής συμπίεστος αρχικά σχεδιάζεται σαν

συνάρτηση του T_R με το P_R σαν παράμετρο (αντί να σχεδιαστεί το Z συναρτήσει του P_R με το T_R σαν παράμετρο, όπως στο Σχήμα Ε.1). Σε ένα τέτοιο σχήμα, ο όρος $(\partial Z/\partial T_R)_{P_R}$ υπολογίζεται από τις κλίσεις των γραμμών σταθερού P_R . Κατόπιν, το γινόμενο $T_R^2 (\partial Z/\partial T_R)_{P_R}$ θα μπορούσε να σχεδιαστεί συναρτήσει του $\ln P_R$. Η τιμή του ολοκληρώματος στην Εξίσωση 10.23 στη συνέχεια θα δινόταν από το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη από μηδενική ανηγμένη πίεση ως την επιθυμητή τιμή του P_R . Το γενικευμένο διάγραμμα ενθαλπίας που παρουσιάζεται στο σχήμα Ε.4 αναπτύχθηκε κατ' ανάλογο τρόπο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με την Εξίσωση 10.24 για να υπολογίσουμε μεταβολές της ενθαλπίας πραγματικών αερίων.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.9

Υπολογίστε την μεταβολή της ενθαλπίας και της εσωτερικής ενέργειας ενός πραγματικού αερίου που υφίσταται μια μεταβολή από την κατάσταση 1 στη 2 εάν η καταστατική εξίσωση του αερίου δίδεται από την

$$P\bar{v} = Z\bar{R}T$$

όπου ο συντελεστής συμπίεστικότητας σε όρους ανηγμένων συντεταγμένων δίνεται από την παρακάτω σχέση

$$Z = 1 + \frac{AP_R}{T_R}$$

Λύση

Στο παράδειγμα αυτό επεξηγούμε την χρήση της γενικής εξίσωσης για τον όρο $d\bar{h}$ σε όρους ανηγμένων συντεταγμένων (Εξίσωση 10.24).

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \bar{R}T_c \left[\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{\bar{R}T_c} - \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{\bar{R}T_c} \right] + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)$$

όπου οι όροι μέσα στις παρενθέσεις ορίζονται στην Εξίσωση 10.23 ως εξής:

$$\frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{\bar{R}T_c} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_{P_R} d(\ln P_R)$$

Για τον δεδομένο συντελεστή συμπίεστικότητας, το ολοκλήρωμα αυτό μπορεί να γραφεί

$$\frac{(\bar{h}^* - \bar{h})_T}{\bar{R}T_c} = T_R^2 \int_0^{P_R} \left(-\frac{AP_R}{T_R^2} \right) \frac{dP_R}{P_R} = -A \int_0^{P_R} dP_R = -AP_R$$

Έτσι, η μεταβολή της ενθαλπίας του αερίου δίνεται από

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \bar{R}T_c (-AP_{R_1} + AP_{R_2}) + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)$$

ή

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \underline{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*) + A\bar{R}T_c (P_{R_2} - P_{R_1})}$$

Η διαφορά ενθαλπίας ($\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*$) είναι απλά η μεταβολή της ενθαλπίας που θα μπορούσε να λάβει χώρα για την ίδια μεταβολή της θερμοκρασίας εάν η συμπεριφορά του αερίου ήταν ιδανική. Ο όρος αυτός μπορεί συνεπώς να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 2.32 για ένα ιδανικό αέριο

$$\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^* = \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p,0} dT$$

Έτσι, ο όρος $\bar{A}R_c (P_{R_2} - P_{R_1})$ μπορεί να ερμηνευθεί ως διόρθωση που πρέπει να προστεθεί στην μεταβολή της ενθαλπίας ιδανικού αερίου έτσι ώστε να πάρουμε την μεταβολή της ενθαλπίας του πραγματικού αερίου.

Η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια μπορεί να υπολογισθεί από την Εξίσωση 10.25,

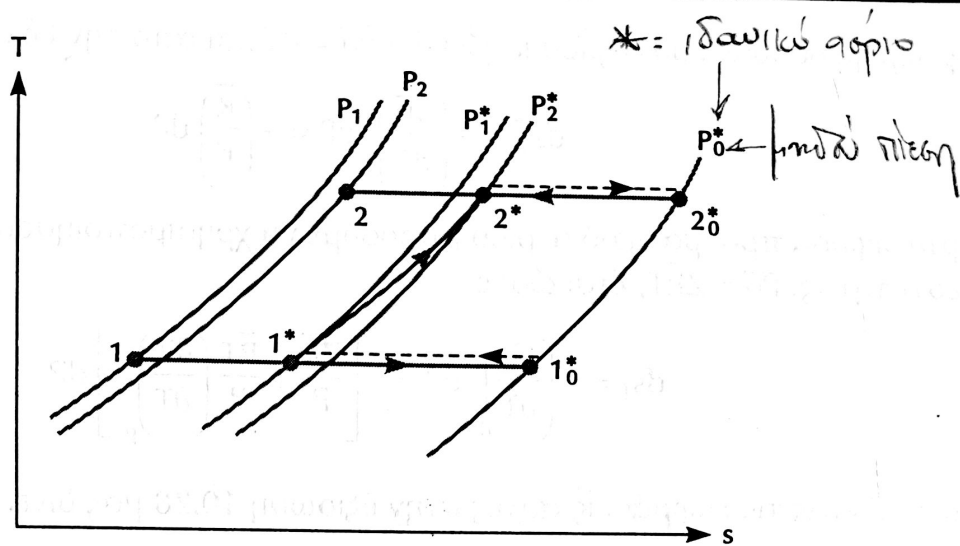
$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 - \bar{R} (Z_2 T_2 - Z_1 T_1)$$

Για το αέριο αυτό, η μεταβολή στην εσωτερική ενέργεια γίνεται:

$$\bar{u}_2 - \bar{u}_1 = \bar{h}_2 - \bar{h}_1 - \bar{R} \left[(T_2 - T_1) + A \left(\frac{P_{R_2} T_2}{T_{R_2}} - \frac{P_{R_1} T_1}{T_{R_1}} \right) \right]$$

Η μεταβολή της εντροπίας ενός πραγματικού αερίου υπολογίζεται με περίπου τον ίδιο τρόπο όπως η μεταβολή της ενθαλπίας. Αυτό σημαίνει ότι μια έκφραση για την μεταβολή της εντροπίας θα σχετίζεται με την μεταβολή της εντροπίας ενός ιδανικού αερίου θεωρώντας ότι οι καταστάσεις του πραγματικού αερίου συνδέονται με τις καταστάσεις του ιδανικού αερίου μέσω ισόθερμων διαδρομών. Η σημαντικότερη διαφορά έχει να κάνει με το γεγονός ότι η εντροπία ενός πραγματικού αερίου εξαρτάται τόσο από την πίεση όσο και την θερμοκρασία, ενώ η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία.

Το ιδανικό αέριο θεωρείται ότι υφίσταται μια ισόθερμη διεργασία από την πραγματική αρχική κατάσταση έως μια κατάσταση ιδανικού αερίου μηδενικής πίεσης. Κατόπιν, υπό συνθήκες συμπεριφοράς ιδανικού αερίου, η θερμοκρασία αυξάνει μέχρις ότου φτάσει την θερμοκρασία που υπάρχει στην πραγματική τελική κατάσταση. Τελικά, μια ισόθερμη διεργασία από αυτήν την κατάσταση ιδανικού αερίου στην πραγματική τελική κατάσταση ολοκληρώνει τη υποθετική διαδρομή που συνδέει τις καταστάσεις του πραγματικού αερίου. Αυτή η διεργασία επεξηγείται στο Σχήμα 10.3. Οι καταστάσεις που συμβολίζονται με τα 1_0^* και 2_0^* σ' αυτό το σχήμα παριστάνουν τις καταστάσεις ιδανικού αερίου σε μηδενική πίεση που έχουν την ίδια θερμοκρασία όπως οι αντίστοιχες καταστάσεις πραγματικού αερίου 1 και 2. Υπάρχει μία δυσκολία μ' αυτή την σειρά διεργασιών επειδή η εντροπία τείνει στο άπειρο όταν η πίεση μηδενίζεται. Αυτή η δυσκολία μπορεί πάντως να αποφευχθεί εάν θεωρήσουμε ισόθερμες διεργασίες κατά την διάρκεια των οποίων η πίεση του αερίου αυξάνει από την μηδενική πίεση σε μια πίεση που είναι ίδια με την πίεση στην κατάσταση πραγματικού αερίου, ενώ η συμπεριφορά του αερίου παραμένει ιδανική (διακεκομμένες γραμμές στο Σχήμα 10.3). Οι καταστάσεις αυτές συμβολίζονται με τα 1^* και 2^* στο Σχήμα 10.3. Επίσης, στο σχήμα απεικονίζεται και η ολοκληρωμένη σειρά διαδρομών που υποθετικά συνδέει τις καταστάσεις του πραγματικού αερίου.



Σχήμα 10.3 Απεικόνιση των διαδικασιών που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας πραγματικού αερίου.

Υπενθυμίζουμε την γενική εξίσωση για την μεταβολή της εντροπίας μιας απλής συμπιεστής ουσίας σε γραμμομοριακή μορφή (Εξίσωση 9.39)

$$d\bar{s} = \frac{\bar{c}_p}{T} dT - \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_P dP \quad (10.26)$$

Για την σειρά των διεργασιών που απεικονίζονται στο Σχήμα 10.3, ο πρώτος όρος εκλείπει κατά τις τέσσερις ισόθερμες διεργασίες και η μεταβολή της εντροπίας που αντιστοιχεί στη μεταβολή της κατάστασης από την 1* στην 2* μπορεί να υπολογισθεί από την Εξίσωση 5.25 αφού κατά την μεταβολή της κατάστασης υποθέτουμε συμπεριφορά ιδανικού αερίου. Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \int_{P_1}^0 d\bar{s}_T + \int_0^{P_1} d\bar{s}_T^* + \int_{P_2}^0 d\bar{s}_T^* + \int_0^{P_2} d\bar{s}_T \quad (10.27)$$

όπου

$$d\bar{s}_T = - \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_P dP$$

και το $d\bar{s}^*$ για την διεργασία 1*-2* μπορεί να υπολογισθεί από την Εξίσωση 5.25 για συμπεριφορά ιδανικού αερίου. Να σημειωθεί ότι οι πιέσεις και θερμοκρασίες στις καταστάσεις ιδανικού αερίου 1* και 2* είναι ίδιες με αυτές στις αντίστοιχες καταστάσεις πραγματικού αερίου 1 και 2. Επομένως, ολοκληρώνοντας τον $d\bar{s}^*$ θα πάρουμε την μεταβολή της εντροπίας του αερίου που θα λάμβανε χώρα εάν η συμπεριφορά του αερίου ήταν ιδανική και οι άλλοι όροι στην Εξίσωση 10.27 μπορούν να θεωρηθούν διορθώσεις οι οποίες πρέπει να εφαρμοστούν σαν αποτέλεσμα της μη ιδανικής συμπεριφοράς.

Εάν η μεταβολή της εντροπίας μεταξύ μιας κατάστασης πραγματικού αερίου σε συνθήκες T και P και μιας κατάστασης ιδανικού αερίου στις ίδιες τιμές T και P συμβολίζεται ως $(\bar{s}_P^* - \bar{s}_P)_T$, ΤΟΤΕ

$$(\bar{s}_P^* - \bar{s}_P)_T = \int_P^0 d\bar{s}_T + \int_0^P d\bar{s}_T^* = \int_0^P (d\bar{s}_T^* - d\bar{s}_T) \quad (10.28)$$

Για συμπεριφορά ιδανικού αερίου ισχύει ότι $P\bar{v} = \bar{R}T$ και από την Εξίσωση 10.26 παίρνουμε

$$d\bar{s}_T^* = - \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P dP = - \left(\frac{\bar{R}}{P} \right) dP$$

Για συμπεριφορά πραγματικού αερίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και ένα συντελεστή συμπίεσότητας, $P\bar{v} = Z\bar{R}T$, έτσι ώστε

$$d\bar{s}_T = - \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P dP = - \left[\frac{Z\bar{R}}{P} + \frac{\bar{R}T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

Αντικαθιστώντας τις εκφράσεις αυτές στην Εξίσωση 10.28 μας δίνει

$$(\bar{s}_P^* - \bar{s}_P)_T = \int_0^P \left[\frac{(Z-1)\bar{R}}{P} + \frac{\bar{R}T}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (10.29)$$

Το ολοκλήρωμα αυτό μπορεί να γενικευθεί κάνοντας την μετατροπή στις ανηγμένες συντεταγμένες P_R και T_R , οπότε παίρνουμε

$$\frac{(\bar{s}_P^* - \bar{s}_P)_T}{\bar{R}} = \int_0^{P_R} \left[(Z-1) + T_R \left(\frac{\partial Z}{\partial T_R} \right)_P \right] d(\ln P_R) \quad (10.30)$$

Η Εξίσωση 10.27 μπορεί τότε να γραφεί στην μορφή

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = (\bar{s}_{P_1}^* - \bar{s}_{P_1})_{T_1} + (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*) - (\bar{s}_{P_2}^* - \bar{s}_{P_2})_{T_2}$$

ή

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{R} \left[\frac{(\bar{s}_{P_1}^* - \bar{s}_{P_1})_{T_1}}{\bar{R}} + \frac{(\bar{s}_{P_2}^* - \bar{s}_{P_2})_{T_2}}{\bar{R}} \right] + (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*) \quad (10.31)$$

Όπως και για τις μεταβολές της ενθαλπίας, έτσι και εδώ μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα δεδομένα του γενικευμένου διαγράμματος συμπίεσότητας για τον αριθμητικό υπολογισμό του ολοκλήρωματος στην Εξίσωση 10.30 και για την κατασκευή ενός γενικευμένου διαγράμματος εντροπίας, όπως αυτό που παρουσιάζεται στο Σχήμα Ε.5.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 10.10

Χρησιμοποιήστε τα γενικευμένα διαγράμματα για να εκτιμήσετε την μεταβολή της ενθαλπίας και της εντροπίας ανά γραμμόμοριο διοξειδίου του άνθρακα που οφείλονται σε μεταβολή της κατάστασης από 80 °C και 7,5 MPa σε 135 °C και 15 MPa.

Λύση

Η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση για το διοξείδιο του άνθρακα από τον πίνακα Η.1 είναι 304,2 Κ και 7,39 MPa αντίστοιχα. Επομένως, οι ανηγμένες θερμοκρασίες και πιέσεις στις καταστάσεις 1 και 2 θα είναι:

$$T_{R_1} = \frac{T_1}{T_c} = \frac{353 \text{ K}}{304,2 \text{ K}} = 1,16$$

$$T_{R_2} = \frac{T_2}{T_c} = \frac{408 \text{ K}}{304,2 \text{ K}} = 1,34$$

$$P_{R_1} = \frac{P_1}{P_c} = \frac{7,5 \text{ MPa}}{7,39 \text{ MPa}} = 1,01$$

$$P_{R_2} = \frac{P_2}{P_c} = \frac{15 \text{ MPa}}{7,39 \text{ MPa}} = 2,03$$

και οι συντελεστές συμπίεστικότητας για αυτές τις καταστάσεις από το Σχήμα E.3 είναι προσεγγιστικά

$$Z_1 \approx 0,76 \quad \text{και} \quad Z_2 \approx 0,74$$

Η συμπεριφορά του αερίου συνεπώς απέχει αρκετά από την ιδανική και θα έπρεπε να χρησιμοποιηθούν οι Εξισώσεις 10.24 και 10.31 για τον υπολογισμό των μεταβολών της ενθαλπίας και της εντροπίας. Από το γενικευμένο διάγραμμα για την ενθαλπία, Σχήμα E.4, παίρνουμε ότι:

$$\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{RT_c} \approx 1,0 \quad \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{RT_c} \approx 1,3$$

Από τις ιδιότητες ιδανικού αερίου για το διοξείδιο του άνθρακα, πίνακας D.2, παίρνουμε

$$\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^* = [(311,3 - 260,6) \text{ kJ/kg}] (44 \text{ kg/kmol}) = 2231 \text{ kJ/kmol}$$

Από την Εξίσωση 10.24, η μεταβολή της ενθαλπίας για αυτή την μεταβολή της κατάστασης είναι:

$$\begin{aligned} \bar{h}_2 - \bar{h}_1 &= \bar{R}T_c \left[\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{RT_c} - \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{RT_c} \right] + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*) \\ &= (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) (304,2 \cdot \text{K}) (1,0 - 1,3) + 2231 \text{ kJ/kmol} \\ &= \underline{1472 \text{ kJ/kmol}} \end{aligned}$$

Από το γενικευμένο διάγραμμα για την εντροπία, σχήμα E.5, παίρνουμε ότι

$$\frac{(\bar{s}_{P_1}^* - \bar{s}_{P_1})_{T_1}}{R} \approx 0,70 \quad \frac{(\bar{s}_{P_2}^* - \bar{s}_{P_2})_{T_2}}{R} \approx 0,81$$

Από τις ιδιότητες ιδανικού αερίου για το διοξείδιο του άνθρακα, πίνακας D.2, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \bar{s}_2^* - \bar{s}_1^* &= (\bar{s}_2^0 - \bar{s}_1^0) - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= [(5,138 - 5,005) \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}] (44 \text{ kg/kmol}) \\ &\quad - (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) \ln \left(\frac{15 \text{ MPa}}{7,5 \text{ MPa}} \right) \\ &= 0,089 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Η μεταβολή της εντροπίας όπως υπολογίζεται από την Εξίσωση 10.31 είναι:

$$\begin{aligned}\bar{s}_2 - \bar{s}_1 &= \bar{R} \left[\frac{(\bar{s}_{P_1}^* - \bar{s}_{P_1})_{T_1}}{\bar{R}} + \frac{(\bar{s}_{P_2}^* - \bar{s}_{P_2})_{T_2}}{\bar{R}} \right] + (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*) \\ &= (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) (0,70 - 0,81) + 0,089 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ &= \underline{-0,826 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}}\end{aligned}$$

10.1 Ανακεφαλαίωση

Η συμπεριφορά ιδανικού αερίου είναι μια κατάλληλη υπόθεση όταν η πίεση του αερίου είναι κατά πολύ μικρότερη από την κρίσιμη πίεση και η θερμοκρασία του αερίου είναι κατά πολύ υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία. Άλλες καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της P-u-T συμπεριφοράς αερίων όταν η υπόθεση ιδανικού αερίου δεν ευσταθεί. Μια ιδιαίτερα εύχρηστη καταστατική εξίσωση είναι η

$$Pv = ZRT \quad (10.2)$$

η οποία ορίζει τον συντελεστή συμπιεστότητας Z.

Ένα γενικευμένο διάγραμμα συμπιεστότητας μπορεί να αναπτυχθεί με βάση την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων, με χρήση της ανηγμένης πίεσης

$$P_R \equiv \frac{P}{P_c} \quad (10.3)$$

και της ανηγμένης θερμοκρασίας

$$T_R \equiv \frac{T}{T_c} \quad (10.4)$$

Κι άλλες καταστατικές εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί στην προσπάθεια να περιγραφεί η P-u-T συμπεριφορά των ουσιών υπό αναλυτική μορφή. Αυτές περιλαμβάνουν την εξίσωση van der Waals, την εξίσωση Berthelot, την εξίσωση Redlich-Kwong, την εξίσωση Beattie-Bridgeman, την Benedict-Webb-Rubin και την καταστατική εξίσωση δυναμοσειράς.

Επίσης χρησιμοποιούνται και γενικευμένα διαγράμματα για τον υπολογισμό των μεταβολών της ενθαλπίας και της εντροπίας πραγματικών αερίων. Τα διαγράμματα αυτά αναπτύσσονται με την βοήθεια της ανηγμένης πίεσης και της ανηγμένης θερμοκρασίας. Οι τιμές που παίρνουμε από τα γενικευμένα διαγράμματα εντροπίας και ενθαλπίας χρησιμοποιούνται για την διόρθωση των μεταβολών εντροπίας και ενθαλπίας που βασίζονται στην συμπεριφορά ιδανικού αερίου, έτσι ώστε να υπολογίσουμε τις αλλαγές των ιδιοτήτων αυτών για πραγματικά αέρια. Η μεταβολή της ενθαλπίας ενός πραγματικού αερίου υπολογίζεται από την

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \bar{R}T_c \left[\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{\bar{R}T_c} - \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{\bar{R}T_c} \right] + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*) \quad (10.24)$$

και η μεταβολή της εντροπίας από την

$$\bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \bar{R} \left[\frac{(\bar{s}_{P_1}^* - \bar{s}_{P_1})_{T_1}}{\bar{R}} - \frac{(\bar{s}_{P_2}^* - \bar{s}_{P_2})_{T_2}}{\bar{R}} \right] + (\bar{s}_2^* - \bar{s}_1^*) \quad (10.31)$$

Μη Αντιδρώντα Μίγματα Αερίων

- 11.1 Εισαγωγή
- 11.2 Χαρακτηριστικά Μιγμάτων
- 11.3 P-u-T Συμπεριφορά Ιδανικών και Πραγματικών Αερίων
- 11.4 Ιδιότητες Μιγμάτων Ιδανικών και Πραγματικών Αερίων
 - 11.4.1 Μίγματα Ιδανικών Αερίων
 - 11.4.2 Μίγματα Πραγματικών Αερίων
- 11.5 Μίγματα Αέρα και Υδρατμού
- 11.6 Ο Ψυχομετρικός Χάρτης
- 11.7 Εφαρμογές Κλιματισμού
 - 11.7.1 Θέρμανση και Ψύξη
 - 11.7.2 Ψύξη με Αφύγρανση
 - 11.7.3 Θέρμανση με Ύγρανση
 - 11.7.4 Ψύξη με εξάτμιση
 - 11.7.5 Αδιαβατική μίξη
 - 11.7.6 Υγρός Πύργος Ψύξης
- 11.8 Περίληψη

11.1 Εισαγωγή

Μίγματα ουσιών συναντώνται πολύ συχνά σε συστήματα και διεργασίες που παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τον μηχανικό. Ένα μίγμα που αποτελείται από δύο φάσεις της ίδιας ουσίας, όπως ένα μίγμα υγρού νερού και υδρατμών, έχει ήδη συζητηθεί και στο κεφάλαιο αυτό θα συζητηθούν μίγματα διαφορετικών αερίων. Ενώ οι βασικές θερμοδυναμικές αρχές που μέχρι τώρα έχουν παρουσιαστεί ισχύουν για μίγματα μη αντιδρώντων αερίων, οι αρχές αυτές δεν μπορούν να εφαρμοσθούν καταλλήλως εάν δεν εκτιμηθεί η θερμοδυναμική συμπεριφορά και οι ιδιότητες τέτοιων μιγμάτων.

Εφόσον ο αριθμός των πιθανών συνθέσεων μιγμάτων είναι άπειρος, δεν θα ήταν πρακτικό να προσπαθήσουμε να κατατάξουμε σε πίνακες τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των μιγμάτων. Η εναλλακτική λύση είναι να αναπτυχθούν μεθοδολογίες για την εκτίμηση των ιδιοτήτων μιγμάτων με βάση την σύνθεση του μίγματος και των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των επι μέρους συστατικών του μίγματος. Στο κεφάλαιο αυτό μελετώνται λεπτομερώς μη αντιδρώντα αέρια μίγματα, ξεκινώντας με περιγραφές συνθέσεων μιγμάτων. Η μελέτη αυτή ακολουθείται από μια παρουσίαση των μεθοδολογιών που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των ιδιοτήτων μιγμάτων αερίων και το κεφάλαιο τελειώνει με την μελέτη ενός μίγματος πολύ σημαντικού για τον μηχανικό, το μίγμα αέρα-νερού-ατμού.

11.2 Χαρακτηριστικά Μιγμάτων

Η σύνθεση ενός μίγματος αερίων συνήθως καθορίζεται είτε με τον αριθμό των γραμμομορίων του κάθε συστατικού στο μίγμα (γραμμομοριακή ανάλυση), είτε με την μάζα του κάθε συστατικού στο μίγμα (βαρομετρική ανάλυση). Εάν ο αριθμός των γραμμομορίων του

συστατικού i σε ένα μίγμα αερίων που αποτελείται από k συστατικά συμβολίζεται με το N_i , τότε ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων του αερίου στο μίγμα, N_m , δίνεται από το άθροισμα του αριθμού των γραμμομορίων καθενός από τα k αέρια συστατικά στο μίγμα,

$$N_m = \sum_{i=1}^k N_i \quad (11.1)$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , που συμβολίζεται με το y_i , ορίζεται σαν ο λόγος του αριθμού των γραμμομορίων του συστατικού i προς τον ολικό αριθμό των γραμμομορίων που υπάρχουν στο μίγμα,

$$y_i \equiv \frac{N_i}{N_m} \quad (11.2)$$

Το γεγονός ότι το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων είναι ίσο προς τη μονάδα γίνεται προφανές αν η Εξίσωση 11.1 διαιρεθεί με το N_m ,

$$\sum_{i=1}^k y_i = 1 \quad (11.3)$$

Παρομοίως, αν η μάζα του συστατικού i συμβολίζεται με m_i , τότε η συνολική μάζα του μίγματος, m_m , ορίζεται από το άθροισμα της μάζας καθενός εκ των k αερίων συστατικών στο μίγμα,

$$m_m = \sum_{i=1}^k m_i \quad (11.4)$$

Το κλάσμα μάζας του συστατικού i , που συμβολίζεται με το mf_i , ορίζεται σαν ο λόγος της μάζας του συστατικού i προς την συνολική μάζα του μίγματος,

$$mf_i \equiv \frac{m_i}{m_m} \quad (11.5)$$

Το άθροισμα των κλασμάτων μάζας είναι επίσης ίσο με την μονάδα,

$$\sum_{i=1}^k mf_i = 1 \quad (11.6)$$

Η μάζα ενός συστατικού σχετίζεται με τον αριθμό των γραμμομορίων και το μοριακό βάρος μέσω της σχέσης:

$$m_i = N_i M_i \quad (11.7)$$

Ομοίως, το φαινόμενο μοριακό βάρος ενός μίγματος ορίζεται σαν ο λόγος της συνολικής μάζας του μίγματος προς τον συνολικό αριθμό των γραμμομορίων στο μίγμα,

* Στο κεφάλαιο αυτό, ο δείκτης m συμβολίζει μια ιδιότητα ενός μίγματος και ο δείκτης i συμβολίζει μια ιδιότητα ενός επί μέρους συστατικού του μίγματος.

$$M_m \equiv \frac{m_m}{N_m} \quad (11.8)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις 11.4 και 11.7 στην Εξίσωση 11.8 παίρνουμε:

$$(11.8) \xrightarrow[(11.7)]{(11.4)} M_m = \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^k N_i M_i = \sum_{i=1}^k y_i M_i \quad (11.9)$$

Με άλλα λόγια, το φαινόμενο μοριακό βάρος ενός μίγματος αερίων μπορεί να υπολογισθεί από το άθροισμα των γινομένων του γραμμομοριακού κλάσματος και του μοριακού βάρους καθενός από τα συστατικά του μίγματος. Επιπλέον, η φαινόμενη σταθερά αερίου για το μίγμα, βασιζόμενη στο φαινόμενο μοριακό βάρος του μίγματος, μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$R_m \equiv \frac{\bar{R}}{M_m} \quad (11.10)$$

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11.1

Ένα μίγμα αερίων αποτελείται από 3 mol O₂, 5,5 mol N₂ και 1,8 mol CO₂. Να βρείτε το γραμμομοριακό κλάσμα και το κλάσμα μάζας του κάθε συστατικού, το φαινόμενο μοριακό βάρος του μίγματος και τη φαινόμενη σταθερά αερίου για το μίγμα.

Λύση

Η μάζα του κάθε συστατικού μπορεί να βρεθεί από τον αριθμό των γραμμομορίων του κάθε συστατικού που υπάρχουν στο μίγμα και από το μοριακό βάρος του συστατικού, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 11.7.

$$m_i = N_i M_i$$

Επομένως

$$m_{O_2} = (3 \text{ kmol}) (32 \text{ kg/kmol}) = 96 \text{ kg}$$

$$m_{N_2} = (5,5 \text{ kmol}) (28 \text{ kg/kmol}) = 154 \text{ kg}$$

$$m_{CO_2} = (1,8 \text{ kmol}) (44 \text{ kg/kmol}) = 79,2 \text{ kg}$$

και η συνολική μάζα του μίγματος είναι

$$m_m = m_{O_2} + m_{N_2} + m_{CO_2} = 329,2 \text{ kg}$$

Από την Εξίσωση 11.5, τα κλάσματα μάζας των συστατικών είναι:

$$mf_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{m_m} = \frac{96 \text{ kg}}{329,2 \text{ kg}} = \underline{0,292}$$

$$mf_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{m_m} = \frac{154 \text{ kg}}{329,2 \text{ kg}} = \underline{0,468}$$

$$mf_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_m} = \frac{79,2 \text{ kg}}{329,2 \text{ kg}} = \underline{0,241}$$

Σημειώνεται ότι το άθροισμα των κλασμάτων μάζας είναι 1.001 και όχι ακριβώς 1.0 εξαιτίας των στρογγυλοποιήσεων στους προηγούμενους υπολογισμούς.

Ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων στο μίγμα είναι 10.3 και τα γραμμομοριακά κλάσματα μπορούν να βρεθούν από την Εξίσωση 11.2, ως εξής:

$$y_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N_m} = \frac{3 \text{ kmol}}{10,3 \text{ kmol}} = \underline{0,291}$$

$$N_m = 3 + 5,5 + 1,8 = 10,3 \text{ kmol}$$

$$y_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_m} = \frac{5,5 \text{ kmol}}{10,3 \text{ kmol}} = \underline{0,534}$$

$$y_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_m} = \frac{1,8 \text{ kmol}}{10,3 \text{ kmol}} = \underline{0,175}$$

Από την Εξίσωση 11.8, το φαινόμενο μοριακό βάρος του μίγματος είναι:

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \frac{329,2 \text{ kg}}{10,3 \text{ kmol}} = \underline{31,96 \text{ kg/kmol}}$$

και η φαινόμενη σταθερά αερίου για το μίγμα (Εξίσωση 11.10) είναι:

$$R_m = \frac{\bar{R}}{M_m} = \frac{8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}}{31,96 \text{ kg/kmol}} = \underline{0,26 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}}$$

11.3 P-u-T Συμπεριφορά Μιγμάτων Ιδανικών και Πραγματικών Αερίων

Η συμπεριφορά P-u-T των μιγμάτων μη αντιδρώντων αερίων συνήθως περιγράφεται με βάση είτε τον νόμο των προστιθέμενων πιέσεων του Dalton είτε με τον νόμο των προστιθέμενων όγκων του Amagat. Καθένας από τους νόμους αυτούς παρουσιάζεται στις επόμενες παραγράφους.

Ο νόμος των προστιθέμενων πιέσεων του Dalton μας λέει ότι η συνολική πίεση που ασκείται από ένα μίγμα αερίων είναι ίση με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσαν από κάθε συστατικό του μίγματος εάν αυτό το συστατικό υπήρχε ξεχωριστά στην ίδια θερμοκρασία και όγκο του μίγματος. Όταν αυτή την πίεση συστατικού την συμβολίσουμε με p_i , ο νόμος του Dalton παίρνει την παρακάτω μορφή:

$$P_m = \sum_{i=1}^k p_i$$

(11.11)

όπου $p_i = p_i(T, V_m)$.

Η καταστατική εξίσωση που περιγράφει επαρκώς την συμπεριφορά P-u-T του συστατικού i (αναφορά στο Κεφάλαιο 10) θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της πίεσης συστατικού p_i που εμφανίζεται στην Εξίσωση 11.11. Σε πολλές περιπτώσεις, προτιμάται η γενικευμένη καταστατική εξίσωση

$$p_i = \frac{Z_{i,D} N_i \bar{R} T}{V_m} \quad (11.12)$$

όπου το $Z_{i,D}$ συμβολίζει το ότι ο συντελεστής συμπίεστότητας πρέπει να εκτιμηθεί στην θερμοκρασία και τον όγκο του μίγματος, όπως απαιτείται από τον νόμο του Dalton. Έτσι

$$Z_{i,D} = Z_i(T, V_m, N_i) \quad (11.13)$$

Για συμπεριφορά ιδανικού αερίου, ο συντελεστής συμπίεστότητας ισούται με τη μονάδα, οπότε για ιδανικά αέρια ισχύει.

$$p_i = \frac{N_i \bar{R} T}{V_m}$$

Ένας μέσος συντελεστής συμπίεστότητας για ένα μίγμα που βασίζεται στον νόμο του Dalton μπορεί να οριστεί συναρτήσει των συντελεστών συμπίεστότητας των συστατικών αντικαθιστώντας την Εξίσωση 11.12 στην Εξίσωση 11.11:

$$P_m = \frac{Z_{m,D} N_m \bar{R} T}{V_m} = \sum_{i=1}^k \frac{Z_{i,D} N_i \bar{R} T}{V_m} \quad (11.14)$$

Έτσι

$$Z_{m,D} N_m = \sum_{i=1}^k N_i Z_{i,D}$$

ή

$$Z_{m,D} = \sum_{i=1}^k y_i Z_{i,D} \quad (11.15)$$

Βλέπουμε ότι ο μέσος συντελεστής συμπίεστότητας του μίγματος δίνεται από το άθροισμα των γινομένων του γραμμομοριακού κλάσματος και του συστατικού συντελεστή συμπίεστότητας του κάθε συστατικού. Επιπλέον, αφού ο συντελεστής συμπίεστότητας του συστατικού είναι μονάδα για ένα ιδανικό αέριο, ο συντελεστής συμπίεστότητας για ένα μίγμα που αποτελείται εξολοκλήρου από ιδανικά αέρια είναι επίσης ίσος με την μονάδα.

Αφού ο νόμος του Dalton θεωρεί ότι το κάθε συστατικό συμπεριφέρεται σαν να ήταν μόνο του στην θερμοκρασία και τον όγκο του μίγματος, η παρουσία των γραμμομορίων άλλων αερίων συστατικών δεν λαμβάνεται υποψη. Επομένως, ο νόμος του Dalton αναμένεται να προβλέπει καλύτερα τη συμπεριφορά μιγμάτων αερίων σε χαμηλή πίεση, όπου η αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων είναι λιγότερο σημαντική.

Το γινόμενο $y_i P_m$ ονομάζεται μερική πίεση. Συνδυάζοντας τις Εξισώσεις 11.12 και 11.14 παίρνουμε μια σχέση μεταξύ της πίεσης του συστατικού και της μερικής πίεσης:

$$p_i = \left(\frac{Z_{i,D} N_i}{Z_{m,D} N_m} \right) P_m = \left(\frac{Z_{i,D}}{Z_{m,D}} \right) y_i P_m \quad (11.16)$$

πίεση συστατικού μερική πίεση

Εφόσον οι συντελεστές συμπίεστότητας είναι μοναδιαίοι για τα ιδανικά αέρια, η Εξίσωση 11.16 δείχνει ότι η πίεση συστατικού και η μερική πίεση είναι εντελώς ίδιες για ιδανικά αέρια. Έτσι, για μίγματα ιδανικών αερίων:

ΝΟΜΟΣ DALTON

$$y_i = \frac{p_i}{P_m} \quad (11.17)$$

Για μίγματα πραγματικών αερίων, η πίεση συστατικού και η μερική πίεση διαφέρουν κατά ένα συντελεστή ίσο με τον λόγο του συντελεστή συμπίεστικότητας του συστατικού προς τον μέσο συντελεστή συμπίεστικότητας για το μίγμα.

Μια άλλη ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς P-u-T μιγμάτων αερίων είναι ο νόμος των προστιθέμενων όγκων του Amagat, ο οποίος μας λέει ότι ο συνολικός όγκος ενός μίγματος αερίων ισούται με το άθροισμα των όγκων που θα καταλάμβανε κάθε συστατικό, εάν το κάθε συστατικό υπήρχε μόνο του στην ίδια θερμοκρασία και πίεση του μίγματος. Όταν αυτόν τον όγκο συστατικού τον συμβολίσουμε με V_i , ο νόμος του Amagat εκφράζεται ως εξής:

$$V_m = \sum_{i=1}^k V_i \quad (11.18)$$

όπου $V_i = V_i(T, P_m)$.

Όπως και με τον νόμο του Dalton, η καταστατική εξίσωση που επαρκώς περιγράφει την συμπεριφορά P-u-T του συστατικού i θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό του όγκου συστατικού V_i , που εμφανίζεται στην Εξίσωση 11.18. Αν χρησιμοποιηθούν οι συντελεστές συμπίεστικότητας και η γενικευμένη καταστατική εξίσωση, τότε

$$V_i = \frac{Z_{i,A} N_i \bar{R} T}{P_m} \quad (11.19)$$

Στην περίπτωση αυτή, το $Z_{i,A}$ συμβολίζει τον συντελεστή συμπίεστικότητας του συστατικού που υπολογίζεται στην θερμοκρασία και πίεση του μίγματος σύμφωνα με τον νόμο του Amagat.

$$Z_{i,A} = Z_i(T, P_m, N_i) \quad (11.20)$$

Ένας συντελεστής συμπίεστικότητας για το μίγμα με βάση τον νόμο του Amagat μπορεί επίσης να οριστεί συναρτήσει των συντελεστών συμπίεστικότητας συστατικού. Αντικαθιστώντας την Εξίσωση 11.19 στην Εξίσωση 11.18 παίρνουμε:

$$V_m = \frac{Z_{m,A} N_m \bar{R} T}{P_m} = \sum_{i=1}^k \frac{Z_{i,A} N_i \bar{R} T}{P_m} \quad (11.21)$$

και έτσι

$$Z_{m,A} = \sum_{i=1}^k y_i Z_{i,A} \quad (11.22)$$

Παρά το ότι η Εξίσωση 11.15 και η Εξίσωση 11.22 είναι όμοιες, γενικά μας δίνουν διαφορετικά αποτελέσματα, επειδή η μέθοδος υπολογισμού των συντελεστών συμπίεστικότητας

ΝΟΜΟΣ AMAGAT

τητας συστατικών διαφέρει από την μία Εξίσωση στην άλλη. Λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο που καταλαμβάνεται από τα άλλα αέρια συστατικά, ο νόμος του Amagat περιλαμβάνει μέχρι ενός ορίου την επίδραση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Επομένως, η χρήση του νόμου του Amagat θα πρέπει να αναμένεται ότι θα δίνει καλύτερες προβλέψεις σε υψηλότερες πιέσεις απ' ό,τι θα έδινε ο νόμος του Dalton.

Εάν η Εξίσωση 11.22 συνδυασθεί με την Εξίσωση 11.19, προκύπτει μια σχέση μεταξύ του όγκου του συστατικού και του όγκου το μίγματος:

$$\frac{V_i}{V_m} = \frac{Z_{i,A} N_i}{Z_{m,A} N_m} = \left(\frac{Z_{i,A}}{Z_{m,A}} \right) y_i \quad (11.23)$$

Επομένως, για μίγματα ιδανικών αερίων, το κλάσμα όγκου V_i/V_m του συστατικού i ισούται με το γραμμομοριακό κλάσμα y_i . Συνδυάζοντας το αποτέλεσμα αυτό με την Εξίσωση 11.17 παίρνουμε:

$$y_i = \frac{p_i}{P_m} = \frac{V_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} \quad \text{ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ} \quad (11.24)$$

για μίγματα ιδανικών αερίων μόνο. Η Εξίσωση 11.24 δείχνει ότι η γραμμομοριακή ανάλυση για ένα μίγμα ιδανικών αερίων είναι ακριβώς ίδια με την ογκομετρική ανάλυση του μίγματος.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11.2.

Μίγμα αζώτου και μεθανίου (CH_4) στους 35°C και υπό συνολική πίεση 17 MPa , έχει γραμμομοριακό κλάσμα αζώτου ίσο με $0,4$. Να υπολογισθεί ο όγκος που καταλαμβάνεται από 1 kg του μίγματος αυτού, χρησιμοποιώντας τα ακόλουθα:

- Συμπεριφορά ιδανικού αερίου και για τα δύο συστατικά.
- Συντελεστές συμπίεστικότητας με βάση τον νόμο του Amagat.
- Συντελεστές συμπίεστικότητας με βάση τον νόμο του Dalton.

Λύση

- α) Αν κάθε αέριο θεωρηθεί ιδανικό, ο όγκος του μίγματος μπορεί να υπολογιστεί από

$$V_{m, \text{ideal}} = \frac{N_m \bar{R} T}{P_m}$$

Αυτό το αποτέλεσμα επιβεβαιώνεται, για παράδειγμα, είτε από την Εξίσωση 11.14 (νόμος του Dalton) ή την Εξίσωση 11.21 (νόμος του Amagat), αφού οι συντελεστές συμπίεστικότητας των συστατικών καθώς επίσης και ο συντελεστής συμπίεστικότητας του μίγματος είναι ίσοι με την μονάδα για ιδανικά αέρια και μίγματα ιδανικών αερίων.

Ο αριθμός των γραμμομορίων στο μίγμα μπορεί να υπολογισθεί συνδυάζοντας την Εξίσωση 11.8 με την 11.19:

$$N_m = \frac{m_m}{M_m} = \frac{n_m}{\sum_{i=1}^k y_i M_i}$$

$$N_m = \frac{1 \text{ kg}}{(0,4) (28 \text{ kg/kmol}) + (0,6) (16 \text{ kg/kmol})} = 0,048 \text{ kmol}$$

Επομένως, αν υποθεθεί συμπεριφορά ιδανικού αερίου, ο όγκος του μίγματος βρίσκεται ότι είναι:

$$V_{m, \text{ideal}} = \frac{N_m \bar{R} T}{P_m} = \frac{(0,048 \text{ kmol}) (8,314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) (308 \text{ K})}{17 \times 10^3 \text{ kPa}}$$

$$= 7,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

β) Αν χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Amagat και επιλεγθεί ο συντελεστής συμπιεστότητας για την περιγραφή της συμπεριφοράς P-u-T των αερίων, τότε ο όγκος του μίγματος υπολογίζεται από την Εξίσωση 11.21:

$$V_{m, A} = \frac{Z_{m, A} N_m \bar{R} T}{P_m}$$

ή

$$V_{m, A} = Z_{m, A} V_{m, \text{ideal}}$$

όπου ο συντελεστής συμπιεστότητας του μίγματος με βάση τον νόμο του Amagat δίνεται από την Εξίσωση 11.22,

$$Z_{m, A} = \sum_{i=1}^k y_i Z_{i, A}$$

και οι συντελεστές συμπιεστότητας του κάθε συστατικού χωριστά βασίζονται στην θερμοκρασία και την πίεση του μίγματος σύμφωνα με τον νόμο του Amagat,

$$Z_{i, A} = Z_i(T, P_m, N_i)$$

Οι κρίσιμες σταθερές από τον Πίνακα Η.1 χρησιμοποιούνται για να εκτιμηθούν οι ανηγμένες πιέσεις και θερμοκρασίες:

$$T_{R, N_2} = \frac{T}{T_{c, N_2}} = \frac{308 \text{ K}}{126,2 \text{ K}} = 2,44$$

$$P_{R, N_2} = \frac{P_m}{P_{c, N_2}} = \frac{17 \text{ MPa}}{3,39 \text{ MPa}} = 5,01$$

$$T_{R, CH_4} = \frac{T}{T_{c, CH_4}} = \frac{308 \text{ K}}{191,1 \text{ K}} = 1,61$$

$$P_{R, CH_4} = \frac{P_m}{P_{c, CH_4}} = \frac{17 \text{ MPa}}{4,64 \text{ MPa}} = 3,66$$

Οι συντελεστές συμπιεστότητας των συστατικών υπολογίζονται από το Σχήμα Ε.3 για τις αντίστοιχες ανηγμένες ιδιότητες:

$$Z_{N_2, A} \approx 1,04 \quad \text{και} \quad Z_{CH_4, A} \approx 0,86$$

Έτσι, η προσεγγιστική τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας του μίγματος με βάση τον νόμο του Amagat είναι:

$$Z_{m, A} = y_{N_2} Z_{N_2, A} + y_{CH_4} Z_{CH_4, A}$$

$$= 0,4 (1,04) + 0,6 (0,86) = 0.932$$

και ο όγκος του μίγματος υπολογίζεται ότι είναι:

$$\begin{aligned} V_{m,A} &= Z_{m,A} V_{m,ideal} \\ &= 0,932 (7,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = \underline{6,74 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \end{aligned}$$

Ο όγκος που υπολογίστηκε από τον νόμο του Amagat και τον γενικευμένο συντελεστή συμπίεστικότητας είναι περίπου κατά 7% μικρότερος από αυτόν που υπολογίζεται με την υπόθεση συμπεριφοράς ιδανικού αερίου.

- γ) Αν χρησιμοποιηθούν συντελεστές συμπίεστικότητας με βάση τον νόμο του Dalton, ο όγκος του μίγματος υπολογίζεται από την Εξίσωση 11.14:

$$V_{m,D} = \frac{Z_{m,D} N_m \bar{R} T}{P_m}$$

ή

$$V_{m,D} = Z_{m,D} V_{m,ideal}$$

Όμως, με τον νόμο του Dalton ο συντελεστής συμπίεστικότητας του μίγματος δίνεται από

$$Z_{m,D} = \sum_{i=1}^k y_i Z_{i,D}$$

όπου οι συντελεστές συμπίεστικότητας των συστατικών βασίζονται στην θερμοκρασία και τον όγκο του μίγματος,

$$Z_{i,D} = Z_i(T, V_m, N_i)$$

Στην περίπτωση αυτή συνεπώς, η λύση δεν είναι άμεση αφού για να υπολογισθεί ο όγκος του μίγματος, χρειαζόμαστε τους συντελεστές συμπίεστικότητας των συστατικών, οι οποίοι όμως εξαρτώνται από τον όγκο του μίγματος, ο οποίος είναι άγνωστος. Απαιτείται λοιπόν μια "επαναληπτική" λύση και ο όγκος του μίγματος θα θεωρηθεί ίσος με τον $V_{m,ideal}$ για να ξεκινήσουμε την διαδικασία επαναληπτικής επίλυσης.

Οι τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας είναι ίδιες με αυτές που υπολογίστηκαν στο μέρος β και ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος υπολογίζεται από την Εξίσωση 10.6:

$$v'_{R,i} = \frac{\bar{v}_i P_{c,i}}{R T_{c,i}} = \frac{V_m P_{c,i}}{N_i R T_{c,i}} = \frac{V_m P_{c,i}}{y_i N_m R T_{c,i}}$$

Έτσι, για την πρώτη επανάληψη έχουμε:

$$\begin{aligned} v'_{R,N_2} &= \frac{(7,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3) (3,39 \times 10^3 \text{ kPa})}{(0,4) (0,048 \text{ kmol}) (8,314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) (126,2 \text{ K})} \\ &= 1,217 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v'_{R,CH_4} &= \frac{(7,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3) (4,64 \times 10^3 \text{ kPa})}{(0,6) (0,048 \text{ kmol}) (8,314 \text{ kPa} \cdot \text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{K}) (191,1 \text{ K})} \\ &= 0,733 \end{aligned}$$

και οι συντελεστές συμπίεστικότητας των συστατικών με βάση τον νόμο του Dalton, από το Σχήμα Ε.3 είναι περίπου:

$$Z_{N_2, D} \approx 0,99 \quad \text{και} \quad Z_{CH_4, D} \approx 0,89$$

Στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση για τον συντελεστή συμπίεστικότητας του μίγματος είναι:

$$\begin{aligned} Z_{m, D} &= y_{N_2} Z_{N_2, D} + y_{CH_4} Z_{CH_4, D} \\ &= 0,4 (0,99) + 0,6 (0,89) = 0,93 \end{aligned}$$

και ο όγκος του μίγματος είναι προσεγγιστικά:

$$\begin{aligned} V_{m,} &= Z_{m, D} V_{m, ideal} \\ &= 0,93 (7,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3) = 6,72 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Στο τέλος της πρώτης επαναλήψεως βρίσκουμε ότι η υπολογισμένη τιμή του V_m είναι περίπου κατά 7% μικρότερη από την αρχικά επιλεγμένη τιμή. Εάν απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια, μπορούν να εκτελεσθούν περισσότερες επαναλήψεις ακολουθώντας την ίδια διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε παραπάνω. Η πιο πρόσφατα υπολογισμένη τιμή του V_m μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υποτιθέμενο όγκο του μίγματος για να ξεκινήσουμε την επόμενη επανάληψη. Μετά από δύο επαναλήψεις, πάντως, μια γραμμική παρεμβολή (ή προέκταση) μπορεί να δώσει έναν αρκετά ακριβή υπολογισμό του όγκου του μίγματος.

Στο παράδειγμα αυτό, η υπολογισμένη τιμή του V_m μετά από την δεύτερη επανάληψη είναι

$$V_m = \underline{6,68 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

και μια τρίτη επανάληψη δίνει προσεγγιστικά το ίδιο αποτέλεσμα. ■

Στην πράξη, ο νόμος του Dalton προβλέπει γενικά συντελεστές συμπίεστικότητας μιγμάτων που είναι πολύ υψηλοί σε χαμηλές πιέσεις και πολύ μικροί σε υψηλές πιέσεις. Ένας τρόπος βελτίωσης των προβλέψεων σε χαμηλές πιέσεις είναι να χρησιμοποιήσουμε μια τροποποιημένη μορφή του νόμου του Dalton που ονομάζεται κανόνας των προστιθέμενων πιέσεων του Bartlett. Η τροποποίηση συνίσταται στην εκτίμηση των συντελεστών συμπίεστικότητας των συστατικών με την χρήση της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού ειδικού όγκου του μίγματος αντί του γραμμομοριακού ειδικού όγκου του συστατικού. Έτσι έχουμε:

$$p_i = \frac{Z_{i, B} N_i \bar{R} T}{V_m} \quad (11.25)$$

όπου $Z_{i, B} = Z_i(T, V_m, N_m)$.

Έτσι, ο μέσος συντελεστής συμπίεστικότητας για το μίγμα με βάση τον κανόνα του Bartlett, που βρίσκεται από τον συνδυασμό των Εξισώσεων 11.11 και 11.25, αναπτύσσεται ως εξής:

$$P_{m, B} = \frac{Z_{m, B} N_m \bar{R} T}{V_m} = \sum_{i=1}^k \frac{Z_{i, B} N_i \bar{R} T}{V_m} \quad (11.26)$$

$$Z_{m, B} = \sum_{i=1}^k \gamma_i Z_{i, B} \quad (11.27)$$

Υπάρχει διαθέσιμη επίσης μια προσεγγιστική μέθοδος υπολογισμού του συντελεστή συμπιεστότητας για ένα μίγμα αερίων. Στην μέθοδο αυτή, που είναι γνωστή ως κανόνας του Kay, μια ψευδο-κρίσιμη θερμοκρασία και μια ψευδο-κρίσιμη πίεση ορίζονται για το μίγμα με βάση τις κρίσιμες θερμοκρασίες και πιέσεις των συστατικών. Αυτές οι ψευδο-κρίσιμες τιμές χρησιμοποιούνται με την σειρά τους για την εκτίμηση του συντελεστή συμπιεστότητας του μίγματος. Οι ψευδο-κρίσιμες τιμές ορίζονται ως εξής:

$$T'_c \equiv \sum_{i=1}^k \gamma_i T_{c_i} \quad (11.28)$$

και

$$P'_c \equiv \sum_{i=1}^k \gamma_i P_{c_i} \quad (11.29)$$

Έτσι, ο συντελεστής συμπιεστότητας που βρίσκεται με βάση τον κανόνα του Kay μπορεί να εκφρασθεί ως εξής:

$$Z_{m, K} = Z(T'_R, P'_R) \quad (11.30)$$

όπου η ψευδο-ανηγμένη θερμοκρασία και πίεση για το μίγμα δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις

$$T'_R = \frac{T}{T'_c} \quad P'_R = \frac{P_m}{P'_c}$$

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11.3

Να χρησιμοποιήσετε τους συντελεστές συμπιεστότητας με βάση (α) τον κανόνα του Bartlett και (β) τον κανόνα του Kay για να υπολογίσετε την συνολική πίεση που ασκείται από ένα μίγμα διοξειδίου του άνθρακα και αιθανίου (C_2H_6) που καταλαμβάνει όγκο $4,8 \text{ ft}^3$ σε μια θερμοκρασία των 720°R . Το γραμμομοριακό κλάσμα του διοξειδίου του άνθρακα στο μίγμα είναι 0,3 και το μίγμα αποτελείται από 2 lbmol αερίου.

Λύση

- α) Ο κανόνας του Bartlett είναι μια τροποποιημένη μορφή του νόμου των προστιθέμενων πιέσεων του Dalton στον οποίο οι πιέσεις των συστατικών υπολογίζονται από τους συντελεστές συμπιεστότητας των συστατικών που υπολογίζονται για την θερμοκρασία και τον γραμμομοριακό ειδικό όγκο του μίγματος:

$$P_{m, B} = \frac{Z_{m, B} N_m \bar{R} T}{V_m}$$

ΝΟΜΟΙ BARTLETT ΚΑΙ KAY



όπου

$$Z_{m, B} = \sum_{i=1}^k \gamma_i Z_{i, B}$$

και

$$Z_{i, B} = Z_i (T, V_m, N_m)$$

Με τις τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων από τον πίνακα Η.1Ε, η ανηγμένη πίεση και ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος μπορούν να υπολογισθούν για το κάθε συστατικό:

$$T_{R, CO_2} = \frac{T}{T_{c, CO_2}} = \frac{720^\circ R}{548^\circ R} = 1,31$$

$$U'_{R, CO_2} = \frac{\bar{U}_m P_{c, CO_2}}{RT_{c, CO_2}} = \frac{(4,8 \text{ ft}^3) (1072 \text{ psia})}{(2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ R) (548^\circ R)} = 0,438$$

$$T_{R, C_2H_6} = \frac{720^\circ R}{550^\circ R} = 1,31$$

$$U'_{R, C_2H_6} = \frac{(4,8 \text{ ft}^3) (707,8 \text{ psia})}{(2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ R) (550^\circ R)} = 0,288$$

Από το Σχήμα Ε.3, συνεπώς οι συντελεστές συμπίεσότητας των συστατικών προσεγγιστικά είναι

$$Z_{CO_2, B} \approx 0,70 \quad Z_{C_2H_6, B} \approx 0,66$$

και ο συντελεστής συμπίεσότητας του μίγματος με βάση τον κανόνα του Bartlett είναι

$$Z_{m, B} = \gamma_{CO_2} Z_{CO_2, B} + \gamma_{C_2H_6} Z_{C_2H_6, B} = 0,3 (0,70) + 0,7 (0,66) = 0,67$$

Επομένως, ο υπολογισμός για της ολικής πίεσης ου μίγματος είναι:

$$P_{m, B} = \frac{Z_{m, B} N_m \bar{R} T}{V_m} = \frac{(0,67) (2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ R) (720^\circ R)}{(4,8 \text{ ft}^3)} = 2160 \text{ psia}$$

β) Για να χρησιμοποιήσουμε τον νόμο του Καγ, πρέπει πρώτα να υπολογίσουμε την ψευδο-κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση από τις Εξισώσεις 11.28 και 11.29:

$$T'_c = \gamma_{CO_2} T_{c, CO_2} + \gamma_{C_2H_6} T_{c, C_2H_6} = 0,3 (548^\circ R) + 0,7 (550^\circ R) = 549,4^\circ R$$

$$P'_c = \gamma_{\text{CO}_2} P_{c, \text{CO}_2} + \gamma_{\text{C}_2\text{H}_6} P_{c, \text{C}_2\text{H}_6}$$

$$= 0,3 (1072 \text{ psia}) + 0,7 (707,8 \text{ psia}) = 817 \text{ psia}$$

Η ψευδο-ανηγμένη θερμοκρασία και ειδικός όγκος είναι:

$$T'_R = \frac{T}{T_c} = \frac{720^\circ \text{R}}{549,4^\circ \text{R}} = 1,31$$

$$v'_R = \frac{\bar{v} P'_c}{RT'_c} = \frac{(4,8 \text{ ft}^3) (817 \text{ psia})}{(2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ \text{R}) (549,4^\circ \text{R})}$$

$$= 0,333$$

(Ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος για τον κανόνα του Kay χρησιμοποιείται εδώ αντί του P'_R αφού η πίεση του μίγματος είναι άγνωστη.) Με αυτές τις ψευδο-ανηγμένες ιδιότητες, ο συντελεστής συμπιεστότητας του μίγματος μπορεί να υπολογιστεί από το Σχήμα E.3:

$$Z_{m, \kappa} \approx 0,67$$

Επομένως, η συνολική πίεση που ασκείται από το μίγμα υπολογίζεται ότι είναι

$$P_{m, \kappa} = \frac{Z_{m, \kappa} N_m \bar{R} T}{V_m}$$

$$= \frac{(0,67) (2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ \text{R}) (720^\circ \text{R})}{(4,8 \text{ ft}^3)}$$

$$= 2160 \text{ psia}$$

Να σημειωθεί ότι σ' αυτό το παράδειγμα οι κανόνες του Bartlett και του Kay δίνουν περίπου την ίδια τιμή για την συνολική πίεση. Με τον κανόνα του Kay, πάντως, το αποτέλεσμα πετυχαίνεται με πολύ μικρότερη προσπάθεια, και η ακρίβεια του κανόνα του Kay είναι συχνά αποδεκτή για υπολογισμούς μηχανικών. ■

11.4 Ιδιότητες Ιδανικών και Πραγματικών Αερίων Μιγμάτων

Όλες οι εκτατικές ιδιότητες ενός μίγματος μη αντιδρώντων αερίων μπορούν να ευρεθούν προσθέτοντας τις συνεισφορές των επί μέρους συστατικών του μίγματος. Για παράδειγμα, η εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος μπορεί να εκφραστεί ως

$$U_m = \sum_{i=1}^k U_i \quad (11.31)$$

Επομένως, η ειδική εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος με βάση την μάζα δίνεται από

$$u_m = \frac{1}{m_m} \sum_{i=1}^k m_i u_i = \sum_{i=1}^k m f_i u_i \quad (11.32)$$

$$T_c = Y_{CO_2} T_{c, CO_2} + Y_{C_2H_6} T_{c, C_2H_6}$$

$$= 0,3 (1072 \text{ psia}) + 0,7 (707,8 \text{ psia}) = 817 \text{ psia}$$

Η ψευδο-ανηγμένη θερμοκρασία και ειδικός όγκος είναι:

$$T'_R = \frac{T}{T_c} = \frac{720^\circ R}{549,4^\circ R} = 1,31$$

$$v'_R = \frac{\bar{v} P'_c}{RT'_c} = \frac{(4,8 \text{ ft}^3) (817 \text{ psia})}{(2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ R) (549,4^\circ R)}$$

$$= 0,333$$

(Ο ψευδο-ανηγμένος ειδικός όγκος για τον κανόνα του Kay χρησιμοποιείται εδώ αντί του P'_R αφού η πίεση του μίγματος είναι άγνωστη.) Με αυτές τις ψευδο-ανηγμένες ιδιότητες, ο συντελεστής συμπιεστότητας του μίγματος μπορεί να υπολογιστεί από το Σχήμα E.3:

$$Z_{m, k} \approx 0,67$$

Επομένως, η συνολική πίεση που ασκείται από το μίγμα υπολογίζεται ότι είναι

$$P_{m, k} = \frac{Z_{m, k} N_m \bar{R} T}{V_m}$$

$$= \frac{(0,67) (2 \text{ lbmol}) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot ^\circ R) (720^\circ R)}{(4,8 \text{ ft}^3)}$$

$$= \underline{2160 \text{ psia}}$$

Να σημειωθεί ότι σ' αυτό το παράδειγμα οι κανόνες του Bartlett και του Kay δίνουν περίπου την ίδια τιμή για την συνολική πίεση. Με τον κανόνα του Kay, πάντως, το αποτέλεσμα πετυχαίνεται με πολύ μικρότερη προσπάθεια, και η ακρίβεια του κανόνα του Kay είναι συχνά αποδεκτή για υπολογισμούς μηχανικών. ■

11.4 Ιδιότητες Ιδανικών και Πραγματικών Αερίων Μιγμάτων

Όλες οι εκτατικές ιδιότητες ενός μίγματος μη αντιδρώντων αερίων μπορούν να ευρεθούν προσθέτοντας τις συνεισφορές των επί μέρους συστατικών του μίγματος. Για παράδειγμα, η εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος μπορεί να εκφραστεί ως

$$U_m = \sum_{i=1}^k U_i \quad (11.31)$$

Επομένως, η ειδική εσωτερική ενέργεια ενός μίγματος με βάση την μάζα δίνεται από

$$u_m = \frac{1}{m_m} \sum_{i=1}^k m_i u_i = \sum_{i=1}^k m f_i u_i \quad (11.32)$$

και σε γραμμομοριακή μορφή

$$\bar{u}_m = \frac{1}{N_m} \sum_{i=1}^k N_i \bar{u}_i = \sum_{i=1}^k y_i \bar{u}_i \quad (11.33)$$

Αναλόγως, η ενθαλπία ενός μίγματος εκφράζεται ως

$$H_m = \sum_{i=1}^k H_i \quad (11.34)$$

Έτσι, η ειδική ενθαλπία με βάση την μάζα είναι

$$h_m = \sum_{i=1}^k m f_i h_i \quad (11.35)$$

και σε γραμμομοριακή μορφή είναι

$$\bar{h}_m = \sum_{i=1}^k y_i \bar{h}_i \quad (11.36)$$

Με διαφόριση της Εξίσωσης 11.32, μπορούμε να πάρουμε εκφράσεις για την ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο ενός μίγματος,

$$c_{v,m} = \left(\frac{\partial u_m}{\partial T} \right)_{\bar{v}} = \sum_{i=1}^k m f_i \left(\frac{\partial u_i}{\partial T} \right)_{\bar{v}}$$

ή

$$c_{v,m} = \sum_{i=1}^k m f_i c_{v,i} \quad (11.37)$$

Παρομοίως, σε γραμμομοριακή μορφή, η διαφόριση της Εξίσωσης 11.33 δίνει

$$\bar{c}_{v,m} = \left(\frac{\partial \bar{u}_m}{\partial T} \right)_{\bar{v}} = \sum_{i=1}^k y_i \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial T} \right)_{\bar{v}}$$

ή

$$\bar{c}_{v,m} = \sum_{i=1}^k y_i \bar{c}_{v,i} \quad (11.38)$$

Αναλόγως, με διαφόριση των Εξισώσεων 11.35 και 11.36 μπορούμε να πάρουμε εκφράσεις για την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση. Τέτοιες είναι οι πιο κάτω

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^k m f_i c_{p,i} \quad (11.39)$$

και σε γραμμομοριακή βάση

$$\bar{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^k y_i \bar{c}_{p,i} \quad (11.40)$$

Τέλος, η εντροπία του μίγματος αερίων βρίσκεται ότι είναι

$$S_m = \sum_{i=1}^k S_i \quad (11.41)$$

και οι ειδικές εντροπίες ενός μίγματος με βάση την μάζα και αερίου και την γραμμομοριακή μορφή αντίστοιχα δίνονται από τις Εξισώσεις 11.42 και 11.43.

$$s_m = \sum_{i=1}^k m f_i s_i \quad (11.42)$$

και

$$\bar{s}_m = \sum_{i=1}^k y_i \bar{s}_i \quad (11.43)$$

Ένα ερώτημα που προκύπτει λογικά αφορά την εκτίμηση των ιδιοτήτων των επί μέρους συστατικών στις προηγούμενες εξισώσεις, δηλαδή ποια θερμοκρασία και πίεση ή ποιά θερμοκρασία και ποιον όγκο θα πρέπει να χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των συστατικών. Το ερώτημα αυτό αποτελεί θέμα των επόμενων παραγράφων.

11.4.1 Μίγματα Ιδανικών Αερίων

Για τα μίγματα ιδανικών αερίων χρησιμοποιείται μια επέκταση του νόμου του Dalton για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των συστατικών. Δηλαδή, κάθε συστατικό θεωρείται ότι συμπεριφέρεται σαν ένα ιδανικό αέριο στην θερμοκρασία και τον όγκο του μίγματος. Εφόσον η εσωτερική ενέργεια και η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου εξαρτώνται μόνο από την θερμοκρασία, οι ιδιότητες αυτές για κάθε συστατικό του μίγματος εκτιμώνται στην θερμοκρασία του μίγματος. Το ίδιο συμπέρασμα ισχύει και για την ειδική θερμότητα υπό σταθερό όγκο και την ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση του κάθε συστατικού ενός μίγματος ιδανικών αερίων.

Η εντροπία ενός ιδανικού αερίου όμως δεν εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, αλλά και από την πίεση. Σύμφωνα με τον νόμο του Dalton, κάθε συστατικό συμπεριφέρεται σαν να βρίσκεται μόνο του στην θερμοκρασία και τον όγκο του μίγματος και επομένως η πίεση του συστατικού είναι η αντίστοιχη πίεση συστατικού p_i . Η μεταβολή της εντροπίας του κάθε

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T} - R \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad s^\circ = \int_1^2 C_p \frac{dT}{T}$$

666

συστατικού του μίγματος ιδανικών αερίων μπορεί επομένως να εκφρασθεί, χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 5.28, ως εξής:

$$s_{i,2} - s_{i,1} = s_{i,2}^\circ - s_{i,1}^\circ - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad (11.44)$$

με βάση την μάζα, και σε γραμμομοριακή μορφή ως

$$\bar{s}_{i,2} - \bar{s}_{i,1} = \bar{s}_{i,2}^\circ - \bar{s}_{i,1}^\circ - \bar{R} \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad (11.45)$$

Οι εκφράσεις αυτές, μαζί με είτε την Εξίσωση 11.42 ή την 11.43, όπως θεωρείται κατάλληλο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό της μεταβολής της εντροπίας ενός μίγματος ιδανικών αερίων. Συνεπώς

$$(11.44) \xrightarrow{(11.42)} s_{m,2} - s_{m,1} = \sum_{i=1}^k m f_i \left(s_{i,2}^\circ - s_{i,1}^\circ - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \right) \quad (\text{kala}) \quad (11.46)$$

και σε γραμμομοριακή μορφή

$$(11.45) \xrightarrow{(11.43)} \bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} = \sum_{i=1}^k y_i \left(\bar{s}_{i,2}^\circ - \bar{s}_{i,1}^\circ - \bar{R} \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \right) \quad (\text{mole}) \quad (11.47)$$

Η εφαρμογή των αποτελεσμάτων αυτών σε ένα μίγμα ιδανικών αερίων επεξηγείται στο επόμενο παράδειγμα.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11.4

Ξηρός ατμοσφαιρικός αέρας είναι μίγμα οξυγόνου, αζώτου και αργού με αμελητέες ποσότητες άλλων αερίων. Η ογκομετρική σύνθεση του αέρα συνήθως θεωρείται ότι είναι 21% O_2 , 78% N_2 και 1% Ar. Η παρουσία των άλλων αερίων δεν λαμβάνεται υπόψη. Για αυτή την σύνθεση αέρα, υπολογίστε το φαινόμενο μοριακό βάρος. Υπολογίστε την μεταβολή της εντροπίας και της ενθαλπίας του μίγματος σε γραμμομοριακή βάση εξαιτίας μιας μεταβολής από μια αρχική κατάσταση των 27 °C και 100 kPa σε μια τελική κατάσταση με 227 °C και 200 kPa. Να συγκριθούν οι τιμές αυτές με αυτές που παίρνουμε χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες του αέρα από τον πίνακα D.1.

Λύση

Εξετάζοντας τις κρίσιμες σταθερές για τα αέρια αυτά στον πίνακα H.1, βρίσκουμε ότι για τις δεδομένες καταστάσεις οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από την T_c και οι πιέσεις κατά πολύ χαμηλότερες από την P_c για το κάθε αέριο. Επομένως, η συμπεριφορά του καθενός είναι ουσιαστικά ιδανική. Για τα μίγματα ιδανικών αερίων, τα κλάσματα όγκου του κάθε συστατικού είναι ίσα με τα γραμμομοριακά κλάσματα (Εξίσωση 11.24),

$$y_i = \frac{V_i}{V_m} \quad \left(y_i = \frac{P_i}{P_m} = \frac{v_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} \right)$$

Επομένως,

$$y_{O_2} = 0,21 \quad y_{N_2} = 0,78 \quad \text{και} \quad y_{Ar} = 0,01$$

και το φαινόμενο μοριακό βάρος του μίγματος από την Εξίσωση 11.9 είναι:

$$\begin{aligned} M_m &= y_{O_2} M_{O_2} + y_{N_2} M_{N_2} + y_{Ar} M_{Ar} \\ &= 0,21 (31,999) + 0,78 (28,013) + 0,01 (39,948) = \underline{28,97} \end{aligned}$$

Η μεταβολή της ενθαλπίας για ένα μίγμα μη αντιδρώντων ιδανικών αερίων υπολογίζεται με την χρήση της Εξίσωσης 11.36 με εφαρμογή στις τελικές καταστάσεις:

$$\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} = \left(\sum_{i=1}^k y_i \bar{h}_i \right)_2 - \left(\sum_{i=1}^k y_i \bar{h}_i \right)_1$$

Αφού η σύσταση του μίγματος παραμένει αναλλοίωτη, η εξίσωση αυτή μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} = \sum_{i=1}^k y_i (\bar{h}_{i,2} - \bar{h}_{i,1})$$

Κάθε συστατικό είναι ιδανικό και επομένως η ενθαλπία εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία. Οι Πίνακες D.5 και D.6 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό των μεταβολών της ενθαλπίας του αζώτου και του οξυγόνου αντίστοιχα:

$$\bar{h}_{N_2,2} - \bar{h}_{N_2,1} = (520,5 - 311,4) \text{ kJ/kg} (28 \text{ kg/kmol}) = 5822 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{O_2,2} - \bar{h}_{O_2,1} = (461,5 - 273,0) \text{ kJ/kg} (32 \text{ kg/kmol}) = 6032 \text{ kJ/kmol}$$

Το αργό είναι μονοατομικό αέριο του οποίου η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Από την Εξίσωση 2.38, η ειδική θερμότητα δίνεται από

$$c_{p,Ar} = \frac{5}{2} \bar{R}$$

Επομένως

$$\begin{aligned} \bar{h}_{Ar,2} - \bar{h}_{Ar,1} &= \bar{c}_{p,Ar} (T_2 - T_1) = \frac{5}{2} \bar{R} (T_2 - T_1) \\ &= \left(\frac{5}{2} \right) (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) (500 - 300) \text{ K} = 4157 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Έτσι, η μεταβολή της ενθαλπίας του μίγματος είναι

$$\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} = [0,21 (6032) + 0,78 (5855) + 0,01 (4157)] \text{ kJ/kmol} = \underline{5875 \text{ kJ/kmol}}$$

Αν χρησιμοποιήσουμε τον πίνακα D.1 για τις ιδιότητες του αέρα, η μεταβολή της ενθαλπίας είναι

$$\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} = (503,3 - 300,4) \text{ kJ/kg} (28,79 \text{ kg/kmol}) = \underline{5878 \text{ kJ/kmol}}$$

Η μεταβολή της εντροπίας για ένα μίγμα ιδανικών αερίων υπολογίζεται εφαρμόζοντας την Εξίσωση 11.47 στις τελικές καταστάσεις:

$$\bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} = \sum_{i=1}^k y_i \left(\bar{s}_{i,2}^o - \bar{s}_{i,1}^o - \bar{R} \ln \frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} \right)$$

Για ιδανικά αέρια, οι πιέσεις των συστατικών είναι ίσες με τις μερικές πιέσεις (Εξίσωση 11.17). Έτσι έχουμε:

$$\frac{p_{i,2}}{p_{i,1}} = \frac{y_i P_2}{y_i P_1} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{200 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 2$$

αφού η σύσταση παραμένει σταθερή.

Το μέρος της μεταβολής της εντροπίας που εξαρτάται από την θερμοκρασία για το οξυγόνο και το άζωτο μπορεί να υπολογισθεί με την χρήση των πινάκων D.5 και D.6 αντιστοίχως:

$$\bar{s}_{\text{O}_2,2}^{\circ} - \bar{s}_{\text{O}_2,1}^{\circ} = (6,8969 - 6,4168) \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} (32 \text{ kg/kmol}) = 15,36 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

$$\bar{s}_{\text{N}_2,2}^{\circ} - \bar{s}_{\text{N}_2,1}^{\circ} = (7,380 - 6,8463) \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} (28 \text{ kg/kmol}) = 14,94 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

Ο αντίστοιχος όρος για το αργό, το οποίο έχει σταθερές ειδικές θερμότητες, μπορεί να υπολογιστεί από τον ορισμό το s° (Εξίσωση 5.27).

$$\begin{aligned} \bar{s}_{\text{Ar},2}^{\circ} - \bar{s}_{\text{Ar},1}^{\circ} &= \int_0^{T_2} \bar{c}_{p,\text{Ar}} \frac{dT}{T} - \int_0^{T_1} \bar{c}_{p,\text{Ar}} \frac{dT}{T} \\ &= \int_{T_1}^{T_2} \bar{c}_{p,\text{Ar}} \frac{dT}{T} = \bar{c}_{p,\text{Ar}} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{5}{2} \bar{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{5}{2} \right) (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) \ln \left(\frac{500 \text{ K}}{300 \text{ K}} \right) \\ &= 10,62 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

Αφού το μέρος της μεταβολής της εντροπίας που εξαρτάται από την πίεση είναι το ίδιο για κάθε συστατικό στο παράδειγμα αυτό, μπορεί να βρεθεί ως εξής

$$\bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) \ln 2 = 5,763 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}$$

Επομένως, η μεταβολή της εντροπίας του μίγματος είναι

$$\begin{aligned} \bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} &= [0,21 (15,36 - 5,763) + 0,78 (14,94 - 5,763) \\ &\quad + 0,01 (10,62 - 5,763)] \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K} \\ &= \underline{9,22 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

Αν χρησιμοποιηθεί ο Πίνακας D.1 για τις ιδιότητες του αέρα, η μεταβολή της εντροπίας υπολογίζεται ως

$$\begin{aligned} \bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} &= (\bar{s}_2^{\circ} - \bar{s}_1^{\circ})_m - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} = (\bar{s}_2^{\circ} - \bar{s}_1^{\circ})_m M_m - \bar{R} \ln \frac{P_2}{P_1} \\ &= (6,2193 - 5,7016) \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} (28,97 \text{ kg/kmol}) \\ &= - (8,314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}) \ln \left(\frac{200 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} \right) \\ &= \underline{9,23 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

Οι ιδιότητες του αέρα που φαίνονται στον πίνακα D.1 έχουν προκύψει από τις σχέσεις μιγμάτων που εξετάστηκαν σ' αυτό το κεφάλαιο και έτσι το γεγονός ότι οι συγκρίσεις στο παράδειγμα αυτό είναι αρκετά καλές δεν μας εκπλήσσει. Πρέπει να θυμόμαστε πάντως ότι ο αέρας είναι ένα μίγμα ενός αριθμού αερίων και όχι ένα μόνο αέριο. Σαν τέτοιο, δεν έχει μια πραγματική κρίσιμη θερμοκρασία, ή κρίσιμη πίεση αν και μπορούν να οριστούν ψευδο-κρίσιμες ιδιότητες για τον αέρα όπως γίνεται και στον κανόνα του Kay. ■

11.4.2 Μίγματα Πραγματικών Αερίων

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της εσωτερικής ενέργειας, ενθαλπίας και εντροπίας ενός μίγματος πραγματικών αερίων είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιείται για να υπολογισθεί η εντροπία ενός μίγματος ιδανικών αερίων. Η ομοιότητα αυτή υπάρχει γιατί κάθε ιδιότητα ενός πραγματικού αερίου εξαρτάται από την πίεση (ή τον ειδικό όγκο) καθώς επίσης και από την θερμοκρασία. Παρ' όλ' αυτά, διάφορες εναλλακτικές μέθοδοι είναι διαθέσιμες για την περιγραφή της συμπεριφοράς P-u-T των αερίων και η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ενθαλπίας, της εσωτερικής ενέργειας και της εντροπίας θα πρέπει να είναι συνεπής με την περιγραφή της συμπεριφοράς P-u-T.

Αν ληφθεί υπόψη η μη ιδανική συμπεριφορά των συστατικών στο μίγμα, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι γενικευμένες εξισώσεις (ή τα γενικευμένα διαγράμματα) για την εντροπία και την ενθαλπία για να υπολογίσουμε τις μεταβολές της εντροπίας και της ενθαλπίας του κάθε συστατικού. Εφόσον πρόκειται για ένα μίγμα, πρέπει να θεωρήσουμε αναγκαία κάποια περαιτέρω ανάπτυξη των γενικευμένων εξισώσεων και διαγραμμάτων. Να θυμηθούμε ότι η ανάπτυξη της γενικευμένης εξίσωσης για μια μεταβολή της ενθαλπίας (κεφάλαιο 9) ξεκίνησε με την Εξίσωση 9.28 γραμμένη σε γραμμομοριακή μορφή:

$$d\bar{h} = T d\bar{s} + \bar{v} dP$$

Εάν αυτή η εξίσωση γραφεί για ένα μίγμα, τότε

$$d\bar{h}_m = T_m d\bar{s}_m + \bar{v}_m dP_m$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις 11.36 και 11.43, μπορούμε να γράψουμε την πιο πάνω Εξίσωση ως εξής:

$$d \left(\sum_{i=1}^k y_i \bar{h}_i \right) = T_m d \left(\sum_{i=1}^k y_i \bar{s}_i \right) + \left(\sum_{i=1}^k y_i \bar{v}_i \right) dP_m$$

ή

$$\sum_{i=1}^k y_i (d\bar{h}_i - T_m d\bar{s}_i - \bar{v}_i dP_m) = 0$$

και επομένως

$$d\bar{h}_i = T_m d\bar{s}_i + \bar{v}_i dP_m$$

Το αποτέλεσμα αυτό είναι η μορφή της εξίσωσης για κάθε συστατικό ενός μίγματος που θα χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη της γενικευμένης εξίσωσης (ή του γενικευμένου διαγράμματος) για κάθε συστατικό σε ένα μίγμα πραγματικών αερίων. Το σημαντικότερο σημείο

που πρέπει να γίνει αντιληπτό εδώ είναι ότι η πίεση στην εξίσωση αυτή είναι η πίεση του μίγματος και όχι η πίεση του συστατικού. Επομένως, τα αποτελέσματα των Κεφαλαίων 9 και 10 για τις γενικευμένες εξισώσεις ή τα διαγράμματα για την ενθαλπία και την εντροπία μπορούν να χρησιμοποιηθούν με την προϋπόθεση ότι οι πιέσεις ερμηνεύονται ως οι πιέσεις του μίγματος και ότι η ανηγμένη πίεση για κάθε συστατικό βασίζεται στην πίεση του μίγματος. Η μεθοδολογία αυτή αντιστοιχεί με την χρήση του νόμου του Amagat για την περιγραφή της συμπεριφοράς P-u-T του συστατικού.

Εάν δίνονται η θερμοκρασία και η πίεση του μίγματος, τότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Amagat για την περιγραφή της συμπεριφοράς P-u-T του μίγματος, και η θερμοκρασία και πίεση του μίγματος χρησιμοποιούνται απευθείας για τον υπολογισμό της ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας του κάθε συστατικού για χρήση με τα γενικευμένα διαγράμματα ενθαλπίας και εντροπίας. Από την άλλη, αν δίνονται η θερμοκρασία και ο όγκος του μίγματος, για την συμπεριφορά P-u-T του μίγματος προτιμάται ο νόμος του Dalton. Παρ' όλ' αυτά, η θερμοκρασία και πίεση του μίγματος θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό ανηγμένων πιέσεων και θερμοκρασιών για χρήση με τα γενικευμένα διαγράμματα για την ενθαλπία και την εντροπία. Στην περίπτωση αυτή, η πίεση του μίγματος θα υπολογιζόταν από το άθροισμα των πιέσεων των συστατικών σύμφωνα με τον νόμο το Dalton. Μια άλλη εναλλακτική μέθοδος που είναι αρκετά ακριβής και ευκολότερη στην εφαρμογή της, είναι να χρησιμοποιούμε τα γενικευμένα διαγράμματα με τις ψευδο-κρίσιμες ιδιότητες που βασίζονται στον κανόνα του Kay. Ο υπολογισμός της μεταβολής της ενθαλπίας ενός μίγματος πραγματικών αερίων επεξηγείται στο επόμενο παράδειγμα.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11.5.

Ένα μίγμα αζώτου και οξυγόνου στους 315 °R και σε συνολική πίεση 1500 psia έχει ένα γραμμομοριακό κλάσμα αζώτου ίσο με 0,4. Υπολογίστε τον γραμμομοριακό ειδικό όγκο του μίγματος και την μεταβολή της ενθαλπίας του μίγματος εάν η πίεση αυξηθεί στα 4500 psia κατά την διάρκεια μιας ισόθερμης διεργασίας.

Λύση

Στην δεδομένη θερμοκρασία και πιέσεις, η συμπεριφορά των αερίων δεν είναι ιδανική και η μεταβολή της ενθαλπίας του κάθε συστατικού θα πρέπει να υπολογισθεί με χρήση του γενικευμένου διαγράμματος για την ενθαλπία και τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στο κεφάλαιο 10. Η μεταβολή της ενθαλπίας του μίγματος υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 11.36,

$$\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} = y_{N_2} (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{N_2} + y_{O_2} (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{O_2}$$

Από την Εξίσωση 10.24, η μεταβολή της ενθαλπίας του συστατικού i θα δίνεται από

$$(\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_i = \bar{R}T_{c,i} \left[\frac{(\bar{h}_1^* - \bar{h}_1)_{T_1}}{\bar{R}T_{c,i}} - \frac{(\bar{h}_2^* - \bar{h}_2)_{T_2}}{\bar{R}T_{c,i}} \right] + (\bar{h}_2^* - \bar{h}_1^*)$$

Ο τελευταίος όρος στο δεξί μέλος παριστάνει την μεταβολή της ενθαλπίας ιδανικού αερίου και είναι μηδέν για το παράδειγμα αυτό αφού η διεργασία είναι ισόθερμη. Οι όροι μέσα στις παρενθέσεις αντιπροσωπεύουν την πρόσθετη μεταβολή στην ενθαλπία λόγω της μη ιδανικής συμπεριφοράς και εκτιμώνται με την χρήση του γενικευμένου διαγράμματος ενθαλπίας. Για τον σκοπό αυτό, απαιτούνται η ανηγμένη θερμοκρασία και η ανηγμένη πίεση του κάθε συστατικού. Η ανηγμένη πίεση όμως θα πρέπει να βασίζεται στην πίεση του μίγματος.

Οι ανηγμένες πιέσεις και θερμοκρασίες υπολογίζονται με χρήση δεδομένων από τον πίνακα Η.1Ε:

$$T_{R, N_2} = \frac{T}{T_{c, N_2}} = \frac{315^\circ R}{227^\circ R} = 1,39$$

$$T_{R, O_2} = \frac{T}{T_{c, O_2}} = \frac{315^\circ R}{279^\circ R} = 1,13$$

$$P_{R_1, N_2} = \frac{P_1}{P_{c, N_2}} = \frac{1500 \text{ psia}}{491,7 \text{ psia}} = 3,05$$

$$P_{R_2, N_2} = \frac{P_2}{P_{c, N_2}} = \frac{4500 \text{ psia}}{491,7 \text{ psia}} = 9,15$$

$$P_{R_1, O_2} = \frac{P_1}{P_{c, O_2}} = \frac{1500 \text{ psia}}{736,8 \text{ psia}} = 2,04$$

$$P_{R_2, O_2} = \frac{P_2}{P_{c, O_2}} = \frac{4500 \text{ psia}}{736,8 \text{ psia}} = 6,11$$

Από το Σχήμα Ε.3Ε βρίσκουμε και τους αντίστοιχους συντελεστές συμπίεσότητας:

$$Z_{1, N_2} = 0,73 \quad \text{και} \quad Z_{2, N_2} = 1,1$$

$$Z_{1, O_2} = 0,48 \quad \text{και} \quad Z_{2, O_2} = 0,8$$

Οι συντελεστές συμπίεσότητας του μίγματος στις τελικές καταστάσεις είναι επομένως προσεγγιστικά:

$$\begin{aligned} Z_{m, 1} &= \gamma_{N_2} Z_{1, N_2} + \gamma_{O_2} Z_{1, O_2} \\ &= 0,4 (0,73) + 0,6 (0,48) = 0,58 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{m, 2} &= \gamma_{N_2} Z_{2, N_2} + \gamma_{O_2} Z_{2, O_2} \\ &= 0,4 (1,1) + 0,6 (0,8) = 0,92 \end{aligned}$$

Από τον νόμο του Amagat, Εξίσωση 11.21, οι γραμμομοριακοί ειδικοί όγκοι στις τελικές καταστάσεις είναι

$$\begin{aligned} \bar{v}_{m, 1} &= \frac{Z_{m, 1} \bar{R} T}{P_{m, 1}} = \frac{(0,58) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3 / \text{lbmol} \cdot ^\circ R) (315^\circ R)}{1500 \text{ psia}} \\ &= \underline{1,31 \text{ ft}^3 / \text{lbmol}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{v}_{m, 2} &= \frac{Z_{m, 2} \bar{R} T}{P_{m, 2}} = \frac{(0,92) (10,73 \text{ psia} \cdot \text{ft}^3 / \text{lbmol} \cdot ^\circ R) (315^\circ R)}{4500 \text{ psia}} \\ &= \underline{0,69 \text{ ft}^3 / \text{lbmol}} \end{aligned}$$

Από το γενικευμένο διάγραμμα ενθαλπίας, Σχήμα Ε.4Ε, παίρνουμε ότι

$$\left(\frac{\bar{h}_1^* - \bar{h}_1}{RT_c} \right)_{N_2} = 1,7 \quad \left(\frac{\bar{h}_1^* - \bar{h}_1}{RT_c} \right)_{O_2} = 2,4$$

$$\left(\frac{\bar{h}_1^* - \bar{h}_1}{RT_c} \right)_{N_2} = 1,7 \quad \left(\frac{\bar{h}_1^* - \bar{h}_1}{RT_c} \right)_{O_2} = 2,4$$

$$\left(\frac{\bar{h}_2^* - \bar{h}_2}{RT_c} \right)_{N_2} = 2,5 \quad \left(\frac{\bar{h}_2^* - \bar{h}_2}{RT_c} \right)_{O_2} = 3,6$$

Οπότε

$$\begin{aligned} (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{N_2} &= \bar{R}T_{c, N_2} (1,7 - 2,5) \\ &= (1,986 \text{ Btu/lbmol} \cdot ^\circ\text{R}) (227^\circ\text{R}) (1,7 - 2,5) \\ &= -361 \text{ Btu/lbmol} \\ (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)_{O_2} &= (1,986 \text{ Btu/lbmol} \cdot ^\circ\text{R}) (279^\circ\text{R}) (2,4 - 3,6) \\ &= -665 \text{ Btu/lbmol} \end{aligned}$$

και η μεταβολή της ενθαλπίας του μίγματος είναι

$$\begin{aligned} \bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} &= 0,4 (-361 \text{ Btu/lbmol}) + 0,6 (-665 \text{ Btu/lbmol}) \\ &= -543 \text{ Btu/lbmol} \end{aligned}$$

Θα μπορούσαμε επίσης να υπολογίσουμε την μεταβολή της ενθαλπίας χρησιμοποιώντας τον κανόνα του Kay. Πρώτα υπολογίζονται η ψευδο-κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση:

$$\begin{aligned} P'_c &= \gamma_{N_2} P_{c, N_2} + \gamma_{O_2} P_{c, O_2} \\ &= 0,4 (491,7 \text{ psia}) + 0,6 (736,8 \text{ psia}) = 638,8 \text{ psia} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T'_c &= \gamma_{N_2} T_{c, N_2} + \gamma_{O_2} T_{c, O_2} \\ &= 0,4 (227^\circ\text{R}) + 0,6 (279^\circ\text{R}) = 258,2^\circ\text{R} \end{aligned}$$

Οι αντίστοιχες ψευδο-ανηγμένες θερμοκρασίες και πιέσεις είναι

$$T'_R = \frac{T}{T'_c} = \frac{315^\circ\text{R}}{258,2^\circ\text{R}} = 1,22$$

$$P'_{R,1} = \frac{P_1}{P'_c} = \frac{1500 \text{ psia}}{638,8 \text{ psia}} = 2,35$$

$$P'_{R,2} = \frac{P_2}{P'_c} = \frac{4500 \text{ psia}}{62,88 \text{ psia}} = 7,04$$

Από το Σχήμα E.4E έχουμε ότι

$$\left(\frac{\bar{h}_1^* - \bar{h}_1}{RT_c} \right)_m = 2,1 \quad \left(\frac{\bar{h}_2^* - \bar{h}_2}{RT_c} \right)_m = 3,2$$

και επομένως η μεταβολή της ενθαλπίας του μίγματος είναι προσεγγιστικά

$$\begin{aligned}\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1} &= \bar{R}T'_c (2,1 - 3,2) \\ &= (1,986 \text{ Btu/lbmol} \cdot ^\circ\text{R}) (258,2^\circ\text{R}) (2,1 - 3,2) \\ &= \underline{-564 \text{ Btu/lbmol}}\end{aligned}$$

Η τιμή αυτή αποκλίνει περίπου 4 % από την τιμή που λήφθηκε προηγουμένως. ■

11.5 Μίγματα Αέρα και Υδρατμού

Ψυχομετρία είναι το όνομα που δίνεται στην μελέτη των μιγμάτων αέρα-νερού-ατμού. Στην ψυχομετρία χρησιμοποιούνται συχνά διάφορες απλουστευτικές υποθέσεις. Το αέριο μίγμα που μας ενδιαφέρει θεωρείται ότι αποτελείται από ξηρό αέρα και υδρατμό, καθένα από τα οποία θεωρείται ότι συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο. Οι ειδικές θερμότητες του αέρα θεωρούνται σταθερές και η ενθαλπία του υδρατμού εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, αφού υποθέτουμε συμπεριφορά ιδανικού αερίου.

Οι υποθέσεις αυτές δικαιολογούνται με βάση το ότι σε τυπικές τεχνικές εφαρμογές ψυχομετρίας, οι θερμοκρασίες που μας ενδιαφέρουν ποικίλλουν γενικά από λίγο κάτω από 0°C (32°F) μέχρι περίπου 40 με 50°C (δηλαδή περίπου 100 με 120°F), ενώ η συνολική πίεση του μίγματος είναι γενικά ίση με περίπου μία τυπική ατμόσφαιρα. Η εγκυρότητα του να υποθέτουμε πως η ενθαλπία του υδρατμού εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία για την περιοχή θερμοκρασιών που μας ενδιαφέρει επιβεβαιώνεται καλύτερα εξετάζοντας τα διαγράμματα για το νερό που δίνονται στα Σχήματα Β.5 ή Β.6. Σημειώστε ότι οι γραμμές σταθερής ενθαλπίας και οι γραμμές σταθερής θερμοκρασίας είναι σχεδόν οι ίδιες στην περιοχή του υπέρθερμου ατμού σε χαμηλές θερμοκρασίες και επομένως η ενθαλπία του υδρατμού παίρνεται ως ίση με την τιμή της ενθαλπίας του κορεσμένου ατμού στην θερμοκρασία του μίγματος.

Η συνολική πίεση ενός μίγματος ξηρού αέρα και υδρατμού είναι σύμφωνα με τον νόμο του Dalton το άθροισμα των πιέσεων των συστατικών:

$$P = P_a + P_v \quad (11.48)$$

Ο δείκτης a χρησιμοποιείται για να συμβολίζει την πίεση συστατικού του ξηρού αέρα, ενώ το v χρησιμοποιείται για τον συμβολισμό της πίεσης συστατικού του υδρατμού (που αλλιώς ονομάζεται πίεση ατμού). Επίσης, αφού το μίγμα αποτελείται από ιδανικά αέρια, η πίεση συστατικού και η μερική πίεση ενός συστατικού είναι ίδιες (βλ. Εξίσωση 11.17).

Η ανάλυση ενός μίγματος όπως αέρα και υδρατμού περιλαμβάνει και άλλες θεωρήσεις εκτός αυτών που έχουν να κάνουν με τα συνήθη αέρια μίγματα εξαιτίας της πιθανότητας συμπύκνωσης του ατμού. Συμπύκνωση ατμού θα λάβει χώρα αν η πίεση συστατικού του υδρατμού φτάσει την πίεση κορεσμού που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία του μίγματος.

Η θερμοκρασία του μίγματος καλείται θερμοκρασία στεγνού βολβού θερμομέτρου. Η τιμή αυτή είναι η θερμοκρασία που θα μετρούσε ένα κανονικό θερμόμετρο με ένα στεγνό στοιχείο αισθητηρίου. Εάν η μερική πίεση του υδρατμού, p_v , φτάσει την πίεση κορεσμού που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία στεγνού βολβού του μίγματος, μέρος του ατμού θα αρχίσει να συμπυκνώνεται. Η διεργασία συμπύκνωσης μπορεί να γίνει αντιληπτή παρακολουθώντας το διάγραμμα T-s που φαίνεται στο Σχήμα 11.1. Στο σχήμα αυτό, το μίγμα αρχικά σε μια θερμοκρασία στεγνού βολβού T_1 , ψύχεται υπό σταθερή συνολική πίεση. Εάν τα γραμ-

Θερμοδυναμική των Χημικών Αντιδράσεων

- 12.1 Εισαγωγή
- 12.2 Διατήρηση της Μάζας
- 12.3 Θεωρητικές Διεργασίες Καύσεως
- 12.4 Πραγματικές Διεργασίες Καύσεως
- 12.5 Ενθαλπία Σχηματισμού, Ενθαλπία Καύσεως και Θερμογόνος Δύναμη
- 12.6 Διατήρηση της Ενέργειας για Χημικά Αντιδρώντα Συστήματα
- 12.7 Θερμοκρασία Αδιαβατικής Φλόγας
- 12.8 Ανάλυση βάσει του Δεύτερου Νόμου για Χημικά Αντιδρώντα Συστήματα
- 12.9 Περίληψη

12.1 Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια η μελέτη της Θερμοδυναμικής περιορίστηκε σε καταστάσεις για τις οποίες η σύσταση του εργαζόμενου ρευστού παραμένει χημικά αμετάβλητη κατά την διάρκεια της θερμοδυναμικής διεργασίας. Για παράδειγμα, το νερό που εισάγεται σε ένα στρόβιλο θεωρήθηκε ότι ήταν χημικά πανομοιότυπο με το νερό που φεύγει από τον στρόβιλο και ο αέρας που εισέρχεται σε ένα συμπιεστή θεωρήθηκε ότι παραμένει χημικά αμετάβλητος κατά την διεργασία συμπίεσης. Ακόμα και κατά την διάρκεια διαδικασιών ανάμειξης, τα συστατικά ξεχωριστά θεωρήθηκαν ότι είναι μη αντιδρώντα χημικά και επομένως η σύσταση του ρευστού που φεύγει από την συσκευή ήταν απλά ένα ομογενές μίγμα των εισαγόμενων συστατικών. Στο κεφάλαιο αυτό θα αναλυθούν από θερμοδυναμική άποψη προβλήματα που περιλαμβάνουν μια μεταβολή στην χημική σύσταση.

Οι διεργασίες καύσεως εμφανίζονται αρκετά συχνά σε τεχνικά προβλήματα και αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό τμήμα της εκπαίδευσης ενός μηχανικού. Αν και τα παραδείγματα και τα προβλήματα στο κεφάλαιο αυτό βασίζονται κυρίως σε εφαρμογές καύσης, οι αρχές που αναπτύσσονται ισχύουν εξίσου καλά για κάθε χημική αντίδραση.

Τα θέματα που καλύπτονται στο κεφάλαιο αυτό θεμελιώνονται από τις βασικές γνώσεις και αρχές που δίνονται σε μια εισαγωγική σειρά μαθημάτων χημείας και από το υλικό που καλύφθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Οι αρχές διατήρησης της μάζας και της ενέργειας εφαρμόζονται σε συστήματα τα οποία υφίστανται μια μεταβολή στην χημική σύσταση.

Οι εξισώσεις διατήρησης που πήραμε στα προηγούμενα κεφάλαια έχουν μέχρι τώρα εφαρμοσθεί μόνο σε μη αντιδρώντα συστήματα. Οι ίδιες εξισώσεις, όμως, εφαρμόζονται εξίσου καλά σε συστήματα που περιλαμβάνουν χημικά αντιδρώντα συστήματα, αλλά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στις εξισώσεις διατήρησης πρέπει να τροποποιηθούν.

Τελικά, στο κεφάλαιο αυτό εφαρμόζεται ο δεύτερος νόμος της θερμοδυναμικής για ένα χημικά αντιδρών σύστημα. Η εφαρμογή του 2ου νόμου επιτρέπει τον καθορισμό του πόσο θα προχωρήσει η χημική αντίδραση πριν το σύστημα να φτάσει σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Αν και ο 2ος νόμος δεν παρέχει ένα μέτρο του βαθμού της αντίδρασης, παίζει έναν σημαντικό ρόλο στην πρόβλεψη της κατάστασης ισορροπίας μιας αντίδρασης, θέμα που αναλύεται στο επόμενο κεφάλαιο.

12.2 Διατήρηση της Μάζας

Σε μια χημική αντίδραση τα συστατικά που υπάρχουν πριν την αντίδραση ονομάζονται αντιδρώντα και αυτά που υπάρχουν μετά την αντίδραση ονομάζονται προϊόντα. Η σχέση μεταξύ των όρων αυτών μπορεί να εκφραστεί σε μορφή εξίσωσης ως



Με άλλα λόγια, τα αντιδρώντα σχηματίζουν προϊόντα σαν αποτέλεσμα της αντίδρασης.

Η αρχή της διατήρησης της μάζας που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 3 δηλώνει ότι η μάζα είναι μια διατηρητέα ποσότητα που δεν μπορεί ούτε να δημιουργηθεί ούτε να καταστραφεί. Εφαρμόζοντας την αρχή αυτή σε μια διεργασία που περιλαμβάνει μια χημική αντίδραση, όπως αυτή που εκφράζεται από την εξίσωση 12.1, βλέπουμε ότι η μάζα των αντιδρώντων πρέπει να είναι ίση με την μάζα των προϊόντων. Για παράδειγμα, θεωρείστε την χημική αντίδραση στην οποία υδρογόνο και οξυγόνο αντιδρούν πλήρως και σχηματίζουν νερό. Για αυτήν την συγκεκριμένη αντίδραση, η κατάλληλα ισοζυγισμένη χημική εξίσωση από άποψη διατήρησης της μάζας είναι



Η Εξίσωση 12.2 δείχνει ότι 1 mol υδρογόνου θα ενωθεί με 1/2 mol οξυγόνου για τον σχηματισμό 1 mol νερού, ή ότι 2 kg υδρογόνου ενώνονται με 16 kg οξυγόνου για τον σχηματισμό 18 kg νερού.

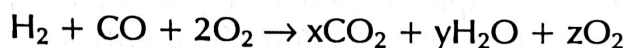
Η συνολική μάζα των αντιδρώντων και η συνολική μάζα των προϊόντων είναι οι ίδιες, επιβεβαιώνοντας το ότι η συνολική μάζα έχει διατηρηθεί κατά την αντίδραση. Επιπλέον, σημειώστε ότι η συνολική μάζα του κάθε χημικού στοιχείου έχει επίσης διατηρηθεί, αν και τα στοιχεία υπάρχουν σε διαφορετικές χημικές συνθέσεις στα αντιδρώντα και στα προϊόντα. Παρ' όλ' αυτά, ο συνολικός αριθμός των mol των προϊόντων και των αντιδρώντων δεν είναι αναγκαία ο ίδιος, γιατί τα μοριακά βάρη των προϊόντων και των αντιδρώντων δεν είναι τα ίδια. Με άλλα λόγια, η μάζα είναι η διατηρητέα ποσότητα και όχι ο αριθμός των γραμμομορίων. Η κατάλληλα ισοζυγισμένη χημική εξίσωση που εκφράζεται από την 12.2 είναι απλά μία που διασφαλίζει ότι η μάζα του κάθε χημικού στοιχείου διατηρείται κατά την αντίδραση.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.1

Αντιδρώντα που αποτελούνται από 1 mol υδρογόνου, 1 mol μονοξειδίου του άνθρακα και 2 mol οξυγόνου αντιδρούν χημικά για τον σχηματισμό προϊόντων που αποτελούνται μόνο από διοξείδιο του άνθρακα, νερό και οξυγόνο. Υπολογίστε την μάζα του κάθε προϊόντος που σχηματίζεται.

Λύση

Η χημική αντίδραση είναι η παρακάτω:



όπου τα x , y και z παριστάνουν τον άγνωστο αριθμό των mol των CO_2 , H_2O και O_2 στα προϊόντα αντίστοιχα. Η διατήρηση της μάζας μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε στοιχείο με τη σειρά. Έτσι, για το υδρογόνο

$$\text{ή} \quad 2 = 2y$$

$$y = 1$$

και για τον άνθρακα

$$x = 1$$

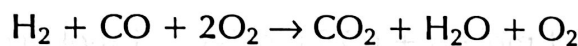
και τελικά για το οξυγόνο

$$1 + 4 = 2x + y + 2z$$

ή

$$z = 1$$

Η κατάλληλα ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για αυτή την αντίδραση είναι επομένως



Η μάζα των προϊόντων υπολογίζεται ως εξής:

$$1 \text{ mol CO}_2 = \underline{44 \text{ lb}_m \text{ CO}_2}$$

$$1 \text{ mol H}_2\text{O} = \underline{18 \text{ lb}_m \text{ H}_2\text{O}}$$

$$1 \text{ mol O}_2 = \underline{32 \text{ lb}_m \text{ O}_2}$$

Παρατηρείστε ότι 94 lb_m αντιδρώντων σχηματίζουν 94 lb_m προϊόντων, αφού η συνολική μάζα διατηρείται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. ■

12.3 Θεωρητικές Διεργασίες Καύσεως

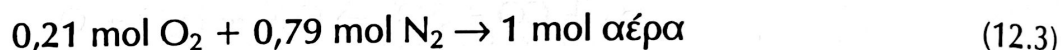
Μερικοί όροι θα οριστούν στο σημείο αυτό για να διευκολυνθεί η ανάλυση των χημικών αντιδράσεων. *Καύση* είναι ένας γενικός όρος που αναφέρεται σε μια χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει ένα καύσιμο και έναν οξειδωτή (oxidizer) και καταλήγει σε απελευθέρωση ενέργειας. Το *καύσιμο* είναι απλά ένα εύκαυστο υλικό το οποίο μπορεί να είναι διαθέσιμο σε πολλές διαφορετικές μορφές, αν και εδώ η έμφαση θα δοθεί στα *καύσιμα υδρογονανθράκων*, δηλαδή στα καύσιμα που περιέχουν τα στοιχεία υδρογόνο και άνθρακα. Οι καύσιμοι υδρογονάνθρακες μπορούν να υπάρχουν είτε σε αέρια, υγρή ή στερεά φάση. Τυπικά παραδείγματα αέριων καυσίμων υδρογονανθράκων είναι το βουτάνιο, το προπάνιο και το μεθάνιο - το βασικό συστατικό του φυσικού αερίου. Παραδείγματα υγρών καυσίμων είναι το οινόπνευμα, η κηροζίνη και η μεθανόλη. Το κάρβουνο αποτελεί παράδειγμα ενός στερεού καυσίμου υδρογονάνθρακα.

Η βενζίνη και το πετρέλαιο *diesel* χρησιμοποιούνται τόσο συχνά ως ενεργειακές πηγές που θα αναλυθούν με ιδιαίτερη προσοχή. Αυτά τα υγρά καύσιμα αποτελούνται από σύνθετα μίγματα πολλών ενώσεων υδρογονανθράκων και πρόσθετων. Η ιδιαίτερη σύσταση της βενζίνης μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την πηγή του ακατέργαστου πετρελαίου, το διυλιστήριο και την τελική αγορά για την βενζίνη. Αν και οι πραγματικές ιδιότητες της βενζίνης μπορεί να ποικίλουν, η ανάλυση των προβλημάτων που σχετίζονται με την βενζίνη μπορεί να απλουστευθεί με την υπόθεση ότι οι ιδιότητές της είναι αυτές του οκτανίου απλής σύνθεσης, C₈H₁₈. Αναλόγως, οι ιδιότητες του καυσίμου *diesel* θεωρούνται ότι είναι αυτές του δωδεκανίου, C₁₂H₂₆, που είναι ένα λιγότερο διυλισμένο από την βενζίνη καύσιμο. Οι

χημικές συστάσεις άλλων κοινών υγρών και αερίων καυσίμων υδρογονανθράκων δίνονται στους πίνακες G.1 και G.1E.

Όποτε καίγεται ένα καύσιμο, πρέπει να είναι παρών ένας οξειδωτής (οξειδωτικό μέσο) και ο οξειδωτής που είναι περισσότερο διαθέσιμος για την διεργασία καύσης είναι ο αέρας. Η ογκομετρική σύσταση του ξηρού αέρα (ή η γραμμομοριακή αν ο αέρας θεωρείται ιδανικό αέριο) είναι 20,9% οξυγόνο, 78,1% άζωτο, 0,9% αργόν και μικρότερα ποσά από διοξείδιο του άνθρακα, νέον, ήλιο και υδρογόνο. Για την σύσταση αυτή, ο αέρας έχει φαινόμενο μοριακό βάρος 28,97.

Α' η παρουσία όλων των στοιχείων εκτός του οξυγόνου και του αζώτου στον ξηρό αέρα δεν ληφθεί υπόψη, τότε η σύσταση του ξηρού αέρα είναι περίπου 79% άζωτο και 21% οξυγόνο κατ' όγκο. Επομένως, για 1 mol αέρα, η σύσταση του ξηρού αέρα είναι προσεγγιστικά



ή για 1 mol οξυγόνου, η σύσταση του ξηρού αέρα είναι



Όταν ο αέρας χρησιμοποιείται ως οξειδωτής στην καύση ενός καυσίμου, κάθε mol οξυγόνου συνοδεύεται από 3.76 mol αζώτου.

Το άζωτο, το βασικό δηλαδή συστατικό του αέρα, είναι ένα σχετικά σταθερό στοιχείο και δεν αντιδρά εύκολα χημικά με άλλες ενώσεις. Επομένως το άζωτο θεωρείται ότι είναι εντελώς αδρανές σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, αν και σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να διασπαστεί σε μονοατομικό άζωτο ή να σχηματίσει ενώσεις όπως νιτρικά οξείδια και διοξείδιο του αζώτου.

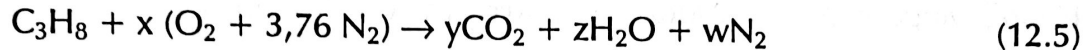
Για τους καύσιμους υδρογονάνθρακες, ο όρος πλήρης ή τέλεια καύση σημαίνει ότι το οξειδωτικό μέσο είναι διαθέσιμο σε επαρκείς ποσότητες έτσι ώστε να μην υπάρχει μη οξειδωμένος άνθρακας στην μορφή C ή CO και μη οξειδωμένο υδρογόνο στην μορφή H₂ ή OH στα προϊόντα. Από την άλλη, ο όρος ατελής ή μερική καύση δηλώνει ανεπάρκεια στην ποσότητα του οξειδωτή και έτσι τα C, CO, OH, H₂ και κάποιο μη καμμένο καύσιμο να είναι όλα πιθανά χημικά συστατικά στα προϊόντα.

Ακόμα και με ανεπαρκές οξυγόνο για την πλήρη καύση ή οξείδωση όλου του καυσίμου, το υδρογόνο στο καύσιμο συνήθως αντιδρά πλήρως με το διαθέσιμο οξυγόνο για τον σχηματισμό νερού, γιατί η οξείδωση του υδρογόνου προχωρά προς την ολοκλήρωση πολύ πιο εύκολα από την οξείδωση του άνθρακα για τον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Επομένως, όταν η ποσότητα του οξειδωτή είναι λιγότερη από επαρκής για την πλήρη καύση του καυσίμου (δηλαδή λαμβάνει χώρα ατελής καύση), συμβαίνει ολοκληρωτικός σχηματισμός νερού, χωρίς να μένει καθόλου ελεύθερο υδρογόνο, ενώ μπορεί να παραμείνει στα προϊόντα και μονοξείδιο του άνθρακα ή άκαυστο καύσιμο.

Για να τεθεί ένα ποσοτικό μέτρο στην ολοκλήρωση μιας διεργασίας καύσεως, ορίζονται οι στοιχειομετρικές ή θεωρητικές αναλογίες του οξειδωτή. Οι στοιχειομετρικές αναλογίες ενός οξειδωτή (ή του αέρα, αν στην διεργασία καύσης ο οξειδωτής είναι ο αέρας) ορίζονται ως το ελάχιστο ποσό του οξειδωτή που θεωρητικά απαιτείται για την επαρκή παροχή οξυγόνου για την πλήρη καύση όλου του άνθρακα, υδρογόνου και οποιουδήποτε άλλου καυσίμου στοιχείου στο καύσιμο. Με άλλα λόγια, η στοιχειομετρική αναλογία του αέρα είναι το θεωρητικό ποσό που απαιτείται για την οξείδωση όλου του άνθρακα στο καύσιμο σε διοξείδιο το άνθρακα και όλου του υδρογόνου στον καύσιμο υδρογονάνθρακα σε νερό.

Θεωρητικά, όταν δίνονται οι στοιχειομετρικές αναλογίες του αέρα, δεν θα υπάρχει ελεύθερο οξυγόνο στα προϊόντα. Ο όρος θεωρητικές αναλογίες του αέρα χρησιμοποιείται συχνά αντί του στοιχειομετρικές αναλογίες, και στο κείμενο αυτό θεωρούνται συνώνυμοι.

Για την επεξήγηση της ιδέας των στοιχειομετρικών αναλογιών, υποθέστε ότι επιθυμούμε την στοιχειομετρική ποσότητα αέρα που απαιτείται για την καύση 1 mol προπανίου (C_3H_8). Η θεωρητικά σωστή χημική αντίδραση είναι



όπου τα σύμβολα x , y , z και w παριστάνουν τους άγνωστους αριθμούς των mol του αέρα, του διοξειδίου του άνθρακα, του νερού και του αζώτου στην ισοζυγισμένη χημική εξίσωση. Αφού έχει υποτεθεί στοιχειομετρική αντίδραση, δεν μπορεί να εμφανιστεί στα προϊόντα καθόλου άκαυστο καύσιμο, ελεύθερο οξυγόνο, υδρογόνο ή μονοξείδιο του άνθρακα. Εφαρμόζοντας την αρχή διατήρησης της μάζας στον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο παίρνουμε τις παρακάτω 4 εξισώσεις,

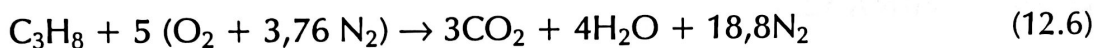
$$y = 3$$

$$2z = 8$$

$$2x = 2y + z$$

$$3,76 x = w$$

που μπορούν να λυθούν για τις τιμές των x , y , z και w . Έτσι, η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για στοιχειομετρικές αναλογίες προπανίου που καίγεται σε ξηρό αέρα είναι



Ένας άλλος όρος που συχνά χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό καθορισμό του καυσίμου και του οξειδωτή σε μια διεργασία καύσεως είναι ο λόγος αέρα-καυσίμου. Ο λόγος αέρα-καυσίμου, που συμβολίζεται ως AFR (air-fuel ratio), είναι απλά η αναλογία του ποσού του αέρα σε μια αντίδραση προς το ποσό του καυσίμου. Ο λόγος αέρα-καυσίμου μπορεί να γραφεί είτε υπό γραμμομοριακή βάση, ως η αναλογία των γραμμομορίων του αέρα προς τον αριθμό των γραμμομορίων του καυσίμου, ή με βάση την μάζα, ως η αναλογία της μάζας αέρα προς την μάζα του καυσίμου. Για παράδειγμα, ο μοριακός λόγος αέρα-καυσίμου για στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα και προπανίου που δίνεται από την χημική Εξίσωση 12.6 είναι

$$AFR = \frac{5 \text{ mol } O_2 + 18,8 \text{ mol } N_2}{1 \text{ mol προπανίου}} = 23,8 \text{ mol αέρα/mol καυσίμου} \quad (12.7)$$

Ο ίδιος λόγος αέρα-καυσίμου συναρτήσει της μάζας είναι

$$AFR = \frac{5 (32) \text{ kg } O_2 + 18,8 (28) \text{ kg } N_2}{44 \text{ kg προπανίου}} = 15,6 \text{ kg αέρα/kg καυσίμου} \quad (12.8)$$

Οποιαδήποτε παραπάνω ποσότητα αέρα από τις στοιχειομετρικές αναλογίες καλείται περίσσεια αέρα. Επομένως, 50% περίσσεια αέρα ισοδυναμεί με 150% στοιχειομετρικές αναλογίες. Επίσης, 100% περίσσεια αέρα είναι το ίδιο με 200% στοιχειομετρικές αναλογίες.

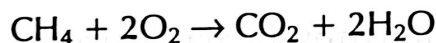
Οι έννοιες της διατήρησης της μάζας, των στοιχειομετρικών αναλογιών και του λόγου αέρα-καυσίμου για τις διεργασίες καύσεως διασαφηνίζονται επεξηγηματικά στα επόμενα 3 παραδείγματα.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.2

Μεθάνιο (CH_4) καίγεται σε στοιχειομετρικές αναλογίες καθαρού οξυγόνου. Υποθέτοντας τέλεια καύση, βρείτε την ισοζυγισμένη χημική εξίσωση και υπολογίστε τον λόγο αέρα-καυσίμου με βάση τα γραμμομόρια ή με βάση τη μάζα.

Λύση

Η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για αυτή την αντίδραση είναι



Αφού η διεργασία καύσεως θεωρείται ότι είναι τέλεια είναι αδύνατον στα προϊόντα να υπάρχουν μονοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο ή οξυγόνο.

Παρά το ότι ο οξειδωτής είναι οξυγόνο στο πρόβλημα αυτό, διατηρείται η ορολογία λόγος αέρα-καυσίμου αντί του περισσότερο κατάλληλου λόγος οξυγόνου-καυσίμου. Ο λόγος αέρα-καυσίμου σε γραμμομοριακή βάση είναι

$$\text{AFR} = \frac{2 \text{ mol O}_2}{1 \text{ mol CH}_4} = \underline{2 \text{ mol O}_2/\text{mol καυσίμου}}$$

και συναρτήσει της μάζας είναι

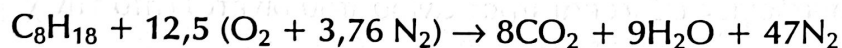
$$\text{AFR} = \frac{64 \text{ kg O}_2}{16 \text{ kg CH}_4} = \underline{4 \text{ kg O}_2/\text{kg καυσίμου}}$$

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.3

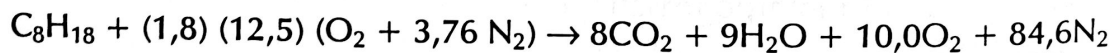
Οκτάνιο (C_8H_{18}) καίγεται με 80% περίσσεια αέρα. Υποθέτοντας πλήρη καύση, γράψτε την ισοζυγισμένη χημική εξίσωση γι' αυτήν την αντίδραση και υπολογίστε τον λόγο αέρα-καυσίμου σε γραμμομοριακή βάση.

Λύση

Πριν να προσδιορίσουμε την πραγματική χημική αντίδραση, πρέπει πρώτα να βρούμε τις στοιχειομετρικές αναλογίες. Η ισοζυγισμένη στοιχειομετρική εξίσωση είναι η



Για περίσσεια αέρα 80% ο αριθμός των γραμμομορίων του αέρα αυξάνεται άνω των στοιχειομετρικών αναλογιών κατά 80% και η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση γράφεται



Ο λόγος αέρα-καυσίμου είναι επομένως

$$\text{AFR} = \frac{1,8 (12,5 \text{ mol O}_2) + 1,8 (12,5) (3,76 \text{ mol N}_2)}{1 \text{ mol οκτανίου}}$$

$$\text{AFR} = \underline{107,1 \text{ mol αέρα/mol καυσίμου}}$$

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.4

Βουτάνιο (C_4H_{10}) αναμιγνύεται με 80% περίσσεια αέρα και καίγεται. Πριν την ανάμιξη με το καύσιμο, ο αέρας έχει θερμοκρασία 20°C και σχετική υγρασία 75%. Γράψτε την ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για την αντίδραση αυτή και υπολογίστε την θερμοκρασία σημείου δρόσου

των προϊόντων. Υποθέστε τέλεια καύση και συμπεριφορά ιδανικού αερίου για αντιδρώντα και προϊόντα. Η συνολική πίεση των προϊόντων και των αντιδρώντων παραμένει σταθερή στη 1 atm.

Λύση

Στο παράδειγμα αυτό ο αέρας περιέχει νερό σε φάση ατμού και το ποσό του νερού στον αέρα μπορεί να υπολογιστεί από την τιμή της σχετικής υγρασίας που μας δίνεται. Αφού τα αντιδρώντα θεωρούνται ιδανικά αέρια, το γραμμομοριακό κλάσμα των υδρατμών είναι ίσο με τον λόγο της μερικής πίεσης του υδρατμού προς την ολική πίεση του μίγματος ξηρού αέρα και υδρατμών (βλ. εξίσωση 11.17). Η πίεση κορεσμού του υδρατμού στους 20 °C από τον πίνακα Β.1 είναι:

$$P_g = P_{\text{sat}} = 2,339 \text{ kPa}$$

Η μερική πίεση των υδρατμών στον αέρα είναι

$$p_u = \phi p_g = 0,75 (2,339 \text{ kPa}) = 1,754 \text{ kPa}$$

Το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού είναι επομένως

$$y_u = \frac{N_u}{N} = \frac{p_u}{P} = \frac{1,754 \text{ kPa}}{101,3 \text{ kPa}} = 0,01731$$

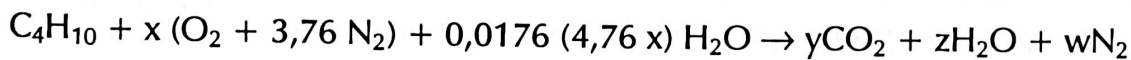
Η αναλογία του αριθμού των γραμμομορίων του υδρατμού (συμβολίζεται με τον όρο u) σε κάθε γραμμομόριο ξηρού αέρα (συμβολίζεται με το α) μπορεί να βρεθεί από τη σχέση:

$$y_u = \frac{N_u}{N} = \frac{N_u}{N_\alpha + N_u} = \frac{N_u/N_\alpha}{1 + (N_u/N_\alpha)} = 0,01731$$

Έτσι

$$\frac{N_u}{N_\alpha} = 0,0176$$

Με το αποτέλεσμα αυτό η στοιχειομετρική εξίσωση είναι



Τα ισοζύγια μάζας στον άνθρακα, το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο καταλήγουν στις επόμενες 4 εξισώσεις για τους αγνώστους x , y , z και w ,

$$y = 4$$

$$3,76x = w$$

$$10 + 2 (4,76) (0,0176) x = 2z$$

$$2x + 0,0176 (4,76) x = 2y + z$$

οι οποίες αν λυθούν συγχρόνως δίνουν τις παρακάτω τιμές

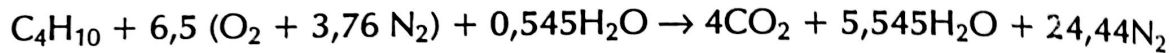
$$x = 6,5$$

$$y = 4$$

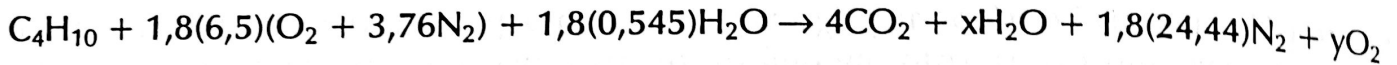
$$z = 5,545$$

$$w = 24,44$$

Η ισοζυγισμένη στοιχειομετρική εξίσωση, που χρησιμοποιεί το υγρό αέρα ως οξειδωτικό, είναι επομένως



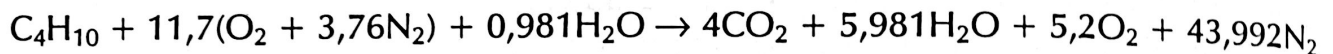
Η χημική εξίσωση για 80% περίσσεια αέρα είναι



Αν εφαρμοσθούν τα ισοζύγια μάζας στο υδρογόνο και το οξυγόνο στην αντίδραση, οι τιμές για τα x και y είναι:

$$x = 5,981 \quad \text{και} \quad y = 5,20$$

που οδηγούν στην ακόλουθη ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για 80% περίσσεια υγρού αέρα:



Ο συνολικός αριθμός των mol των προϊόντων είναι

$$N_{\text{prod}} = 4 + 5,981 + 5,2 + 43,992 = 59,173 \text{ mol}$$

που δίνει γραμμομοριακό κλάσμα για τον υδρατμό στα προϊόντα

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} = \frac{5,981}{59,173} = 0,1011$$

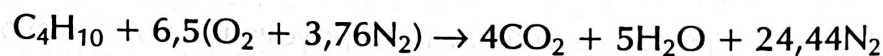
Η μερική πίεση του υδρατμού στα προϊόντα λοιπόν είναι

$$p_u = P_{\text{prod}} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} \right) = (101,3 \text{ kPa}) (0,1011) = 10,24 \text{ kPa}$$

που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία σημείου δρόσου (Σχήμα 11.1), από τον Πίνακα Β.1,

$$T_{\text{dp}} = T_{\text{sat}} = \underline{46,2 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Για να καθορίσουμε την επίδραση που έχει η υγρασία του αέρα καύσης στο σημείο δρόσου των προϊόντων, μπορούμε να επαναλάβουμε τους υπολογισμούς χρησιμοποιώντας ξηρό αέρα ως οξειδωτικό. Οι λεπτομέρειες αφήνονται στον αναγνώστη. Η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για στοιχειομετρικές αναλογίες ξηρού αέρα είναι



και για 80% περίσσεια ξηρού αέρα η ισοζυγισμένη εξίσωση είναι



Το γραμμομοριακό κλάσμα του υδρατμού στα προϊόντα είναι

$$\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} = \frac{5}{58,19} = 0,0859$$

που δίνει μερική πίεση του υδρατμού ίση με

$$p_u = P_{\text{prod}} \left(\frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} \right) = (101,3 \text{ kPa}) (0,0859) = 8,70 \text{ kPa}$$

και θερμοκρασία σημείου δρόσου ίση με

$$T_{\text{dp}} = T_{\text{sat}} = 43,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ο υδρατμός που περιέχεται στον αέρα καύσης αυξάνει την θερμοκρασία σημείου δρόσου των προϊόντων της καύσης κατά ελάχιστα παραπάνω από 3 °C. ■

12.4 Πραγματικές Διεργασίες Καύσεως

Στο προηγούμενο τμήμα οι διεργασίες καύσεως θεωρούνταν ότι προχωρούν μέχρι την ολοκλήρωσή τους. Αν δοθεί ένα καύσιμο και η καύση θεωρηθεί ότι είναι τέλεια, τότε η σύσταση των προϊόντων μπορεί να βρεθεί εφαρμόζοντας απλά την διατήρηση της μάζας στην εξίσωση καύσης (την ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για την διεργασία καύσεως). Σε μια πραγματική διεργασία καύσεως, όμως, η καύση του καυσίμου είναι συνήθως ατελής, καταλήγοντας σε μη οξειδωμένες συνθέσεις και άκαυστο καύσιμο στα προϊόντα.

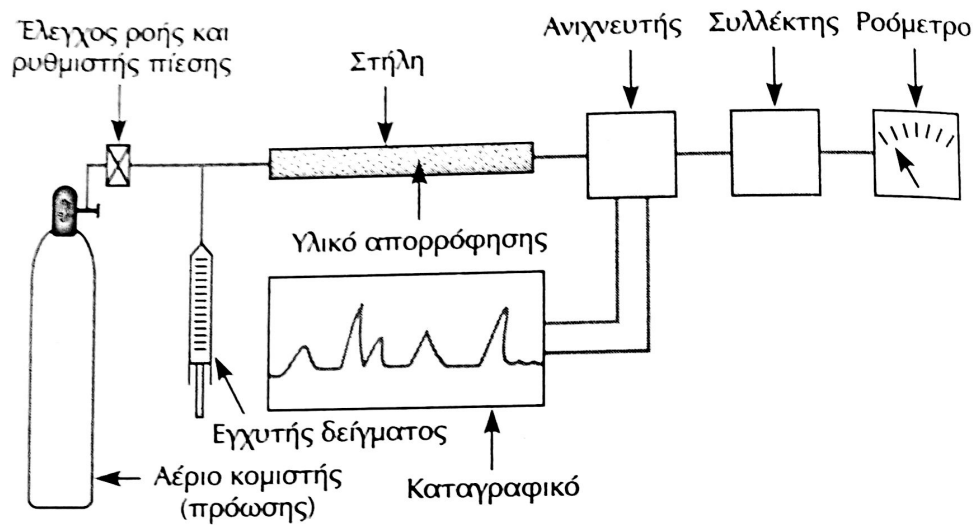
Σε πραγματικές διεργασίες καύσεως, αν και ο λόγος αέρα-καυσίμου μπορεί να ξεπερνάει τις στοιχειομετρικές αναλογίες, συχνά υπάρχει μονοξειδίο του άνθρακα και ελεύθερο οξυγόνο στα προϊόντα καύσεως εξαιτίας της ατελούς καύσης. Η ποσότητα του μονοξειδίου του άνθρακα και του οξυγόνου στα προϊόντα εξαρτάται πρωταρχικά από τον βαθμό στον οποίο αναμιγνύονται τα προϊόντα πριν αλλά και κατά την διάρκεια της διεργασίας καύσεως. Συνήθως, όμως, δεν υπάρχει καθόλου ελεύθερο υδρογόνο στα προϊόντα, ακόμα και αν έχουμε ανεπάρκεια οξειδωτικού, γιατί η έλξη του υδρογόνου για το οξυγόνο και το σχηματισμό νερού είναι πολύ μεγάλη.

Με την ατελή καύση η σύσταση των προϊόντων μπορεί να βρεθεί πρακτικά μόνο με μέτρηση της παρουσίας των επί μέρους συστατικών στα προϊόντα. Μια κοινή συσκευή που χρησιμοποιείται για την ανάλυση της σύστασης των διαφευγόντων αερίων μιας διεργασίας καύσης είναι ο αναλυτής αερίων Orsat. Η χρήση της συσκευής αυτής περιλαμβάνει την συλλογή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος των αερίων καύσης, την ψύξη του σε θερμοκρασία δωματίου και την μέτρηση του όγκου του. Το δείγμα αυτό στη συνέχεια έρχεται σε επαφή με χημικά που αντιδρούν και διαδοχικά απορροφούν το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο και το μονοξείδιο του άνθρακα. Αφού απορροφηθεί κάθε μια από τις ενώσεις, μετράται και καταγράφεται η μείωση στον αρχικό όγκο των αερίων. Η μείωση στον όγκο διά τον αρχικό όγκο των αερίων ισούται με το κλάσμα όγκου καθενός από τα απορροφημένα συστατικά. Αν τα αέρια της καύσης είναι ιδανικά αέρια, τα κλάσματα όγκου είναι επίσης ίσα με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών. Επομένως, η μέτρηση του όγκου του δείγματος των αερίων καύσης μετά την απορρόφηση κάθε συστατικού, επιτρέπει την χρήση της συσκευής Orsat για τον προσδιορισμό της σύστασης των προϊόντων της καύσεως.

Μετά την απορρόφηση και μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα, του οξυγόνου και του μονοξειδίου του άνθρακα, το υπόλοιπο του αερίου όγκου θεωρείται ότι είναι άζωτο. Η ανάλυση Orsat υποτίθεται ότι εκτελείται σε ένα ξηρό αέριο δείγμα. Μιλώντας αυστηρά, το αέριο μίγμα είναι κορεσμένο με υδρατμό, αλλά αφού η δοκιμή πραγματοποιείται με σταθερή θερμοκρασία, το ποσό του υδρατμού στο αέριο δείγμα παραμένει σταθερό κατά την διεργασία απορρόφησης.

Μια άλλη συσκευή που χρησιμοποιείται συχνά για την ανάλυση ενός δείγματος αερίου είναι ο χρωματογράφος αερίων, ο οποίος μπορεί να διαχωρίζει τα διάφορα συστατικά σε ένα πτητικό αέριο μίγμα. Το κεντρικό εξάρτημα του χρωματογράφου αερίων, που φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα 12.1, είναι μια στήλη που αποτελείται από ένα μακρύ σωλήνα που είναι παραγεμισμένος με ένα διαπερατό απορροφητικό υλικό. Ένα αδρανές αέριο κομιστής μετράται μέσα στη στήλη με ελεγχόμενο ρυθμό και χρησιμοποιείται ένας εγχυτής δείγματος για την εισαγωγή του αερίου που πρόκειται να αναλυθεί στην στήλη. Το αέριο κομιστής και

το δείγμα αερίου αναμιγνύονται και εισέρχονται στην στήλη, όπου κάθε χημικό συστατικό του μίγματος απορροφάται μερικώς από το διαπερατό υλικό που γεμίζει την στήλη.



Σχήμα 12.1 Βασικά μέρη ενός απλού χρωματογράφου αερίων.

Καθώς αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ των ατμών των αερίων που καταλαμβάνουν τους πόρους στο απορροφητικό υλικό και των αερίων που απορροφώνται στο διαπερατό υλικό, το αέριο κομιστής συνεχώς σαρώνει κάθε συστατικό προς τα κάτω στη στήλη σε μια συμπαγή ζώνη με μια καλά καθορισμένη ταχύτητα. Η ταχύτητα με την οποία οι ξεχωριστές ζώνες αερίων διαδίδονται διαμέσω της στήλης εξαρτάται από τον ροϊκό ρυθμό του αερίου κομιστή και τον βαθμό με τον οποίο κάθε αέριο απορροφάται από το διαπερατό υλικό που στοιβάζεται στην στήλη. Αφού τα αέρια διαφέρουν στα χαρακτηριστικά απορρόφησής τους, η παρουσία του κάθε αερίου μπορεί να εκτιμηθεί από τις διαφορετικές ταχύτητες με τις οποίες προχωρούν στην στήλη. Κάθε αέριο θα εξέλθει από την στήλη μετά από ένα διακριτό χρονικό διάστημα και η παρουσία του κάθε αερίου μπορεί να ανιχνευθεί ως μια κορυφή στην καμπύλη συνεχούς εξόδου που παράγεται από τον ανιχνευτή.

Ο ανιχνευτής μπορεί να έχει διάφορες μορφές. Δύο από τους πιο δημοφιλείς ανιχνευτές είναι η κυψέλη θερμικής αγωγιμότητας και ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας. Η κυψέλη θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιεί ένα νήμα που θερμαίνεται με σταθερό ρυθμό και που τοποθετείται στο ρεύμα αερίων, όπου ψύχεται από το αέριο δείγμα καθώς αυτό εξέρχεται από την στήλη. Καθώς η σύσταση του αερίου δείγματος αλλάζει, ο ρυθμός ψύξης που υφίσταται το νήμα επίσης αλλάζει, καταλήγοντας σε μεταβολή της αντίστασης του νήματος η οποία μπορεί να μετρηθεί με ένα δίκτυο γεφυρών και να επιδειχθεί από έναν καταγραφέα.

Ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο συλλέκτη που είναι φορτισμένο με δυναμικό συνεχούς ρεύματος και έχει τοποθετηθεί πάνω από μια μικρή φλόγα υδρογόνου. Καθώς το αέριο δείγμα περνά μέσα από την φλόγα και καίγεται, μεταβάλλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μίγματος. Το ρεύμα που συλλέγεται από το ηλεκτρόδιο επίσης μεταβάλλεται, το οποίο μπορεί να ενισχυθεί και να καταγραφεί.

Οι πληροφορίες που παρέχονται από τον χρωματογράφο αερίων περιλαμβάνουν και ένα μέτρο της καθαρότητας του αερίου δείγματος, μια ποιοτική ανάλυση των χημικών συστατικών ξεχωριστά καθώς και μια ποσοτική ανάλυση του αερίου μίγματος. Αν η καταγραφή που παίρνουμε από τον ανιχνευτή περιέχει μόνο μια απλή κορυφή, το δείγμα αποτελείται μόνο από μία καθαρή ουσία. Ένα ποσοτικό μέτρο της παρουσίας κάθε χημικού

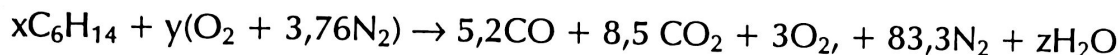
ουστατικού μπορεί να αποκτηθεί με μέτρηση της απόστασης μεταξύ των διαφόρων κορυφών που έχουν καταγραφεί στην έξοδο του ανιχνευτή. Η περιοχή κάτω από κάθε μία των κορυφών των καμπυλών είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του κάθε αέριου συστατικού.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.5

Αέριο εξάνιο καίγεται σε ξηρό αέρα. Ένα δείγμα ξηρών προϊόντων καύσης 100 ml συλλέγεται σε έναν αναλυτή αερίων Orsat και οι όγκοι του κάθε συστατικού βρίσκονται ότι είναι: 8,5 ml CO₂, 3,0 ml O₂, 5,2 ml CO και 83,3 ml N₂. Υπολογίστε τον λόγο αέρα-καυσίμου σε γραμμομοριακή βάση για αυτή την διεργασία καύσεως και την θερμοκρασία σημείου δρόσου των προϊόντων, θεωρώντας ότι τα προϊόντα της καύσης έχουν συνολική πίεση 1 atm.

Λύση

Το καύσιμο είναι το C₆H₁₄ και τα προϊόντα της καύσης θα είναι CO, CO₂, O₂, N₂ και H₂O. Αν τα προϊόντα θεωρηθούν ιδανικά αέρια, τότε τα κλάσματα όγκου που δίνονται για τα προϊόντα είναι ισοδύναμα με τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών (βλ. Εξίσωση 11.24). Η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για την αντίδραση επομένως είναι



όπου τα σύμβολα x, y και z αντιπροσωπεύουν τον άγνωστο αριθμό γραμμομορίων του καυσίμου και του αέρα στα αντιδρώντα και του νερού στα προϊόντα αντίστοιχα. Ο αριθμός των mol του καυσίμου είναι άγνωστος γιατί η εξίσωση έχει ισοζυγισθεί μερικώς υποθέτοντας 100 ml ξηρών προϊόντων. Ο αριθμός των mol του νερού στα προϊόντα είναι επίσης άγνωστος γιατί η ανάλυση αερίων Orsat δεν δίνει ένα μέτρο του ποσού του νερού στα προϊόντα.

Οι τιμές για τα x, y και z μπορούν να υπολογισθούν από τα ισοζύγια μάζας στον άνθρακα, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο. Τα ισοζύγια αυτά μας δίνουν τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$6x = 5,2 + 8,5 \quad (\text{ισοζύγιο στο C})$$

$$14x = 2z \quad (\text{ισοζύγιο στο H})$$

$$2y = 5,2 + 17 + 6 + z \quad (\text{ισοζύγιο στο O})$$

$$3,76y = 83,3 \quad (\text{ισοζύγιο στο N}_2)$$

Λύνοντας αυτές τις εξισώσεις συγχρόνως παίρνουμε

$$x = 2,28$$

$$y = 22,15$$

$$z = 15,98$$

Έτσι, η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση της αντίδρασης θα είναι



Ο λόγος αέρα-καυσίμου σε γραμμομοριακή βάση είναι

$$\text{AFR} = \frac{(4,76)(22,15) \text{ mol αέρα}}{2,28 \text{ mol καυσίμου}} = \underline{46,2 \text{ mol αέρα/mol καυσίμου}}$$

Ο λόγος της μερικής πίεσης του υδρατμού προς την συνολική πίεση των προϊόντων είναι

$$\frac{p_u}{P_{\text{prod}}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} = \frac{15,98 \text{ mol H}_2\text{O}}{(5,2 + 8,5 + 3 + 83,3 + 15,98) \text{ mol προϊόντων}} = 0,138$$

Έτσι, η μερική πίεση του υδρατμού στα προϊόντα θα είναι

$$p_u = 0,138(101,3 \text{ kPa}) = 14 \text{ kPa}$$

και η θερμοκρασία σημείου δρόσου είναι η θερμοκρασία κορεσμού του νερού που αντιστοιχεί στην πίεση αυτή:

$$T_{\text{dp}} = \underline{52,4 \text{ } ^\circ\text{C}}$$

12.5 Ενθαλπία Σχηματισμού, Ενθαλπία Καύσεως και Θερμογόνος Δύναμη

Για μη αντιδράσες ουσίες, οι μεταβολές στις ιδιότητες που υφίσταται μια ουσία κατά την διάρκεια μιας διεργασίας μπορούν να προσδιοριστούν μόνο από την γνώση των θερμοδυναμικών καταστάσεων στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας. Για χημικά αντιδράσες ουσίες από την άλλη, πριν να καθορίσουμε τις μεταβολές στις ιδιότητες πρέπει να γνωρίζουμε την μεταβολή στην χημική σύσταση καθώς και την μεταβολή στην θερμοδυναμική κατάσταση. Για παράδειγμα, θεωρήστε την απλή αντίδραση που σχηματίζει νερό σε μια διεργασία σταθερής ροής με την καύση του υδρογόνου σε στοιχειομετρικές αναλογίες οξυγόνου έτσι ώστε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα να βρίσκονται στην ίδια πίεση και θερμοκρασία. Η χημική αντίδραση είναι



Προφανώς, τα προϊόντα διαφέρουν χημικά από τα αντιδρώντα και πρέπει να υπάρχει μεταφορά θερμότητας από το σύστημα κατά την αντίδραση για να επιστρέψουν τα προϊόντα στην πανομοιότυπη κατάσταση των αντιδρώντων. Αν δεν ληφθούν υπόψη οι μεταβολές στην κινητική και δυναμική ενέργεια, τότε η διατήρηση της ενέργειας απαιτεί η μεταφορά θερμότητας από τον θάλαμο καύσης κατά την διάρκεια της αντίδρασης να είναι

$$\bar{q} = \sum_P N_i \bar{h}_i - \sum_R N_i \bar{h}_i \quad (12.10)$$

όπου τα σύμβολα P και R αναφέρονται στις ιδιότητες των προϊόντων και των αντιδρώντων αντίστοιχα και ο εκθέτης - μπάρα δείχνει τιμές γραμμομοριακής ενθαλπίας. Η Εξίσωση 12.10 έχει ολοκληρωθεί ως προς τον χρόνο έτσι ώστε το αποτέλεσμα να μην είναι πλέον εξίσωση ρυθμού μεταβολής. Αυτή η μορφή εξίσωσης διατήρησης της ενέργειας συχνά προτιμάται όταν ασχολούμαστε με προβλήματα χημικών αντιδράσεων γιατί εκφράζεται συναρτήσει του αριθμού των mol αντιδρώντων και προϊόντων και όχι της μάζας του κάθε χημικού συστατικού. Αν η χημική εξίσωση ισοζυγισθεί θεωρώντας 1 mol καυσίμου, τότε η μεταφορά θερμότητας που προκύπτει από την Εξίσωση 12.10 θα είναι η μεταφορά θερμότητας ανά mol καυσίμου, όπως φαίνεται από τον εκθέτη μπάρας στο σύμβολο q.

Το ποσό της μεταφοράς θερμότητας κατά την διάρκεια μιας διεργασίας καύσεως δεν μπορεί να εκτιμηθεί χρησιμοποιώντας μόνο τις καταγεγραμμένες (από πίνακες) τιμές ενθαλπίας των προϊόντων και των αντιδρώντων στις δεδομένες καταστάσεις γιατί οι πίνακες που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τώρα δεν δίνουν στοιχεία για μεταβολές στις ιδιότητες

που οφείλονται σε μεταβολή της χημικής σύστασης της ουσίας. Αντιθέτως, οι καταγεγραμμένες αυτές τιμές ιδιοτήτων σχετίζονται μόνο με μεταβολές που προκύπτουν από μεταβολή της θερμοδυναμικής κατάστασης. Για να διασαφηνίσουμε αυτό το σημείο, υποθέστε ότι συμβαίνει μια διεργασία καύσης έτσι ώστε η κατάσταση προϊόντων και αντιδρώντων να είναι η ίδια με την κατάσταση αναφοράς όπου η ενθαλπία καθορίζεται ως μηδενική. Εφαρμογή της Εξίσωσης 12.10 σε ένα τέτοιο πρόβλημα, θα έδειχνε ότι όταν το υδρογόνο αναμιγνύεται με το οξυγόνο και καίγεται, η μεταφορά θερμότητας είναι μηδέν. Ομως, κάτι τέτοιο δεν μπορεί να είναι σωστό, αφού η καύση του υδρογόνου παρουσία οξυγόνου απελευθερώνει ένα σημαντικό ποσό ενέργειας. Το γεγονός που δεν έχει ληφθεί υπόψη είναι η μεταβολή των ιδιοτήτων (της ενθαλπίας εδώ) που προκαλείται από την μεταβολή στην χημική σύσταση του συστήματος. Η παράλειψη αυτή της αναλύσεως θα διορθωθεί τώρα.

Για να ορίσουμε μεταβολές ιδιοτήτων που σχετίζονται με μεταβολές στην χημική σύσταση, πρέπει πρώτα να επιλέξουμε μια κατάσταση αναφοράς στην οποία οι ιδιότητες ορίζονται μηδενικές. Η συνήθης σύμβαση για μια κατάσταση αναφοράς είναι η ακόλουθη:

Όλα τα σταθερά στοιχεία θεωρείται ότι έχουν μηδενικές τιμές ενθαλπίας σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 25 °C ή 77 °F.

Για να δείξουμε ότι μια ιδιότητα υπολογίζεται στην κανονική κατάσταση αναφοράς, χρησιμοποιούμε εκθέτη μηδέν. Αυτή η επιλογή μιας τυποποιημένης κατάστασης αναφοράς είναι τελείως αυθαίρετη, αλλά είναι μια λογική επιλογή αφού συμπίπτει με την συνήθη θερμοκρασία και πίεση δωματίου. Σημειώστε ότι μόνο τα σταθερά στοιχεία λαμβάνουν μηδενική τιμή ενθαλπίας στην τυποποιημένη κατάσταση αναφοράς και σταθερό σημαίνει ότι το συγκεκριμένο στοιχείο είναι χημικά σταθερό σε 1 atm και στους 25 °C ή 77 °F. Για παράδειγμα, η σταθερή μορφή του υδρογόνου στην κανονική κατάσταση αναφοράς είναι αέριο H₂ και όχι μονοατομικό υδρογόνο H. Η σταθερή μορφή οξυγόνου είναι O₂ και η σταθερή μορφή αζώτου είναι N₂ στην κανονική κατάσταση αναφοράς.

Εφόσον έχει γίνει η επιλογή της κατάστασης αναφοράς, μπορούν να υπολογισθούν οι μεταβολές των ιδιοτήτων εξαιτίας μιας μεταβολής στη χημική σύσταση. Για τον σκοπό αυτό εισάγεται η ενθαλπία σχηματισμού, η οποία ορίζεται ως εξής:

Η ενθαλπία σχηματισμού μιας ένωσης είναι η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας 1 mol της ένωσης στην κανονική κατάσταση αναφοράς και της ενθαλπίας των σταθερών στοιχείων που σχηματίζουν την ένωση που υπολογίζεται στην κανονική κατάσταση αναφοράς.

Η ενθαλπία σχηματισμού συμβολίζεται με το $\Delta \bar{h}_f^0$ και ο ορισμός της μπορεί να εκφρασθεί μαθηματικά ως

$$\Delta \bar{h}_f^0 \equiv \bar{h}_{\text{compound}}^0 - \sum (N_i \bar{h}_i^0)_{\text{element}} \quad (12.11)$$

όπου οι εκθέτες μηδέν δηλώνουν ότι οι ενθαλπίες υπολογίζονται στην κανονική κατάσταση αναφοράς. Αφού η ενθαλπία όλων των σταθερών στοιχείων ορίζεται ως μηδέν στην κατάσταση αναφοράς, η Εξίσωση 12.11 μπορεί να μετατραπεί στην παρακάτω μορφή

$$\Delta \bar{h}_f^0 \equiv \bar{h}_{\text{compound}}^0 \quad (12.12)$$

Η εξίσωση αυτή δηλώνει ότι η ενθαλπία μιας ένωσης στην κατάσταση αναφοράς είναι αριθμητικά ίση με την ενθαλπία σχηματισμού της ένωσης στην κανονική κατάσταση αναφοράς.

Οι τιμές για την ενθαλπία αναφοράς μπορούν να μετρηθούν πειραματικά ή να καθοριστούν από άλλες ιδιότητες μέσω της στατιστικής θερμοδυναμικής και έχουν προσδιοριστεί για πολλές ενώσεις. Η ενθαλπία σχηματισμού σε μονάδες SI για κοινές ενώσεις δίνεται στον πίνακα G.1 του Παραρτήματος. Οι αντίστοιχες τιμές για το αγγλικό σύστημα μονάδων φαίνονται στον πίνακα G.1E. Το πρόσημο που σχετίζεται με τις τιμές που φαίνονται στους πίνακες G.1 και G.1E αντιστοιχεί στην σύμβαση για τα πρόσημα που θεωρήθηκε για την μεταφορά θερμότητας. Αυτό σημαίνει ότι αν συμβαίνει μεταφορά θερμότητας από την ένωση κατά την διάρκεια της αντίδρασης όπου σχηματίζεται η ένωση από τα στοιχεία της, τότε η ενθαλπία σχηματισμού είναι αρνητική. Αν υπάρχει μεταφορά θερμότητας προς την ένωση για να γυρίσει η κατάσταση της πίσω στην κατάσταση αναφοράς όταν σχηματίζεται από τα σταθερά στοιχεία της, τότε η ενθαλπία σχηματισμού είναι θετική. Με άλλα λόγια, όλες οι ενώσεις που προκύπτουν από εξώθερμες αντιδράσεις (τις αντιδράσεις εκείνες που απελευθερώνουν ενέργεια όταν συμβαίνει η αντίδραση με σταθερή θερμοκρασία) έχουν αρνητική τιμή για το Δh_f^0 και όλες οι ενώσεις που σχηματίζονται όταν λαμβάνουν χώρα ενδόθερμες αντιδράσεις (οι αντιδράσεις εκείνες που απορροφούν ενέργεια όταν πραγματοποιείται η αντίδραση με σταθερή θερμοκρασία) έχουν θετικές τιμές για το Δh_f^0 .

Η ενθαλπία καύσεως είναι ένας άλλος όρος που χρησιμοποιείται συχνά όταν ένα καύσιμο καίγεται σε αέρα. Η ενθαλπία καύσεως συμβολίζεται με τον όρο Δh_c , και καθορίζεται ως εξής:

Η ενθαλπία καύσεως ενός mol καυσίμου είναι η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας των προϊόντων σε μια δεδομένη κατάσταση αναφοράς και της ενθαλπίας των αντιδρώντων στην ίδια κατάσταση αναφοράς όταν η αντίδραση αποτελείται από τέλεια (πλήρη) καύση 1 mol του καυσίμου σε στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα.

Ο ορισμός αυτός για την ενθαλπία καύσης είναι πολύ χρήσιμος γιατί καθιστά δυνατό τον προσδιορισμό της μεταφοράς θερμότητας κατά την διάρκεια της καύσης με σταθερή ροή ενός καυσίμου με στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα. Η Εξίσωση 12.10 δείχνει ότι η μεταφορά θερμότητας κατά την διάρκεια μιας αντίδρασης σταθερής ροής όπου οι μεταβολές στην κινητική και δυναμική ενέργεια θεωρούνται αμελητέες, είναι ίση με την διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας των προϊόντων και των αντιδρώντων. Αν η αντίδραση είναι καύση ενός καυσίμου σε στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα και τόσο τα προϊόντα όσο και τα αντιδρώντα θεωρούνται ότι βρίσκονται στην ίδια κατάσταση, τότε η μεταφορά θερμότητας κατά την διάρκεια της διεργασίας καύσεως είναι απλά ίση με την ενθαλπία καύσεως στην δεδομένη κατάσταση. Έτσι, η ενθαλπία καύσεως στην κανονική κατάσταση αναφοράς των 25°C (ή 77°F) και πίεσης 1 atm μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta h_c^0 \equiv \sum_P N_i \bar{h}_i^0 - \sum_R N_i \bar{h}_i^0 \quad (12.13)$$

Οι μηδενικοί εκθέτες χρησιμοποιούνται στην Εξίσωση 12.13 για να δηλώσουν ότι οι ενθαλπίες των προϊόντων και των αντιδρώντων υπολογίζονται στην κανονική κατάσταση αναφοράς. Ο Πίνακας G.2 παρουσιάζει τιμές της ενθαλπίας καύσεως για διάφορους κοινούς καύσιμους υδρογονάνθρακες στους 25°C και σε 1 atm σε μονάδες SI. Οι ίδιες τιμές σε αγγλικές μονάδες δίνονται στον Πίνακα G.2E για κατάσταση αναφοράς με πίεση 1 atm και 77°F .

Η ενθαλπία καύσεως στην κανονική κατάσταση αναφοράς μπορεί επίσης να εκφραστεί συναρτήσει της ενθαλπίας σχηματισμού κάθε μίας από τις ενώσεις που υπάρχουν στα προϊόντα και αντιδρώντα της εξίσωσης καύσεως αντικαθιστώντας τα αποτελέσματα της Εξίσωσης 12.12 στην Εξίσωση 12.13:

$$\Delta \bar{h}_c^0 \equiv \sum_P N_i \Delta \bar{h}_{fi}^0 - \sum_R N_i \bar{h}_{fi}^0 \quad (12.14)$$

Άλλος ένας όρος που χρησιμοποιείται ευρέως στην ανάλυση των διαδικασιών καύσεως είναι η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, που ορίζεται ως εξής:

Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου είναι η ποσότητα θερμότητας που μεταφέρεται από τα προϊόντα όταν το καύσιμο καίγεται σε στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα σε μια διεργασία σταθερής ροής τέτοια ώστε τα αντιδρώντα να είναι στην κανονική κατάσταση αναφοράς και τα προϊόντα να επιστρέφουν στην κανονική κατάσταση αναφοράς.

Ο ορισμός αυτός είναι παρόμοιος με αυτόν για την ενθαλπία καύσεως. Στην πραγματικότητα, η θερμογόνος δύναμη είναι αριθμητικά ίση με την ενθαλπία καύσεως, αλλά έχει αντίθετο πρόσημο, ή

$$\Delta \bar{h}_c = - (\text{διαδικασία καύσεως})$$

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη (HHV - Higher Heating Value) είναι η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου όταν το νερό στα προϊόντα είναι σε υγρή φάση. Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη (LHV - Lower Heating Value) είναι η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου όταν το νερό στα προϊόντα είναι στην αέρια φάση. Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη είναι επομένως μεγαλύτερη από την κατώτερη θερμογόνος δύναμη κατά ένα ποσό ίσο με την ενέργεια που απελευθερώνεται όταν ο υδρατμός στα προϊόντα συμπυκνώνεται σε υγρό. Έτσι, η διαφορά μεταξύ της ανώτερης και της κατώτερης θερμογόνου δύναμης είναι ίση με το γινόμενο του αριθμού των mol του νερού που σχηματίζεται στα προϊόντα και της θερμότητας εξάτμισης του νερού σε γραμμομοριακή βάση:

$$\text{HHV} = \text{LHV} + (N \bar{h}_{fg})_{\text{H}_2\text{O}} \quad (12.15)$$

Η θερμότητα εξάτμισης του νερού στην κανονική θερμοκρασία είναι 44.000 kJ/kmol ή 18.900 Btu/lbmol. Η λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης για διάφορες ουσίες σε μονάδες SI δίνεται στον πίνακα G.2 και οι τιμές για αγγλικές μονάδες δίνονται στον Πίνακα G.2E του παραρτήματος.

Η ενθαλπία καύσεως και οι θερμογόνες δυνάμεις ενός καυσίμου είναι όροι που σχετίζονται με την καύση του καυσίμου σε στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα. Ένας όρος που δεν είναι τόσο περιορισμένος είναι η θερμότητα ή ενθαλπία της αντίδρασης. Η ενθαλπία αντιδράσεως είναι η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας των προϊόντων και της ενθαλπίας των αντιδρώντων όταν η αντίδραση συμβαίνει με σταθερή θερμοκρασία. Χωρίς να περιορίζεται σε μια συγκεκριμένη αντίδραση, η ενθαλπία αντιδράσεως μπορεί να προσδιοριστεί και για άλλες αντιδράσεις εκτός των χημικών αντιδράσεων στοιχειομετρικής καύσεως.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.6

Υπολογίστε την ενθαλπία σχηματισμού του μεθανίου και του ακετυλενίου στους 77°F και σε πίεση 1 atm.

Λύση

(98!)

Η τιμή για την ενθαλπία σχηματισμού, από τον Πίνακα G.1E για το μεθάνιο (CH₄) είναι

$$\Delta \bar{h}_f^0 = - 32,181 \text{ Btu/lbmol}$$

και για το ακετυλένιο (C_2H_2) έχουμε

$$\Delta \bar{h}_f^0 = \underline{97,481 \text{ Btu/lbmol}}$$

Η τιμή για το μεθάνιο είναι αρνητική, που σημαίνει ότι το μεθάνιο απελευθερώνει ενέργεια όταν σχηματίζεται από άνθρακα και υδρογόνο στους $77^\circ F$ και σε 1 atm . Το ακετυλένιο, αντιθέτως, έχει θετική τιμή για την θερμότητα σχηματισμού, πράγμα που δηλώνει ότι η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

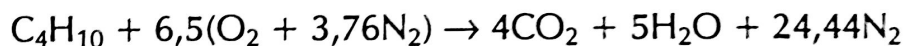
■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.7

Υπολογίστε την ενθαλπία καύσης στους $25^\circ C$ και 1 atm για αέριο βουτάνιο, χρησιμοποιώντας τιμές από πίνακες για την ενθαλπία σχηματισμού. Να συγκρίνετε την υπολογισμένη τιμή για το $\Delta \bar{h}_c^0$ με την τιμή του Πίνακα G.2.

- α) Υποθέστε ότι το νερό στα προϊόντα είναι σε αέρια φάση.
β) Υποθέστε ότι το νερό στα προϊόντα είναι σε υγρή φάση.

Λύση

Η ισοζυγισμένη χημική εξίσωση για στοιχειομετρική καύση του βουτανίου (C_4H_{10}) σε άερα είναι



Από την Εξίσωση 12.14 η ενθαλπία της καύσης για το καύσιμο αυτό θα είναι

$$\Delta \bar{h}_c^0 = 4 (\Delta \bar{h}_f^0)_{CO_2} + 5 (\Delta \bar{h}_f^0)_{H_2O} - (\Delta \bar{h}_f^0)_{C_4H_{10}}$$

αφού η ενθαλπία σχηματισμού για τα σταθερά στοιχεία στην κανονική κατάσταση αναφοράς είναι μηδέν.

- α) Θεωρώντας ότι το νερό στα προϊόντα είναι σε αέρια φάση και χρησιμοποιώντας τιμές για το $\Delta \bar{h}_f^0$ από τον Πίνακα G.1 έχουμε

$$\begin{aligned} \Delta \bar{h}_c^0 &= (4 \text{ kmol } CO_2/\text{kmol } C_4H_{10}) (-393.522 \text{ kJ/kmol } CO_2) \\ &\quad + (5 \text{ kmol } H_2O/\text{kmol } C_4H_{10}) (-241.826 \text{ kJ/kmol } H_2O) \\ &\quad - (-126.150 \text{ kJ/kmol } C_4H_{10}) \\ &= \underline{-2,657 \times 10^6 \text{ kJ/kmol } C_4H_{10}} \end{aligned}$$

Η τιμή αυτή είναι επίσης ίση σε μέγεθος με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη γιατί η αντίδραση είναι μια στοιχειομετρική καύση του καυσίμου, τα προϊόντα και τα αντιδρώντα διατηρούνται στην κανονική κατάσταση αναφοράς και το νερό στα προϊόντα είναι σε αέρια φάση.

- β) Όταν ο νερό βρίσκεται στα προϊόντα σε υγρή φάση, η τιμή για το $\Delta \bar{h}_c^0$ είναι

$$\begin{aligned} \Delta \bar{h}_c^0 &= (4 \text{ kmol } CO_2/\text{kmol } C_4H_{10}) (-393.522 \text{ kJ/kmol } CO_2) \\ &\quad + (5 \text{ kmol } H_2O/\text{kmol } C_4H_{10}) (-285.826 \text{ kJ/kmol } H_2O) \\ &\quad - (-126.150 \text{ kJ/kmol } C_4H_{10}) \\ &= \underline{-2,877 \times 10^6 \text{ kJ/kmol } C_4H_{10}} \end{aligned}$$

Η τιμή αυτή είναι ίση σε μέγεθος με την ανώτερη θερμογόνο δύναμη και βρίσκεται πολύ κοντά στην τιμή που δίνεται από τον Πίνακα G.2.

Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη μπορεί επίσης να υπολογιστεί με χρήση της Εξίσωσης 12.15:

$$\begin{aligned} \text{HHV} &= \text{LHV} + 5 (\bar{h}_{fg})_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 2,657 \times 10^6 \text{ kJ/kmol C}_4\text{H}_{10} \\ &\quad + (5 \text{ kmol H}_2\text{O/kmol C}_4\text{H}_{10}) (44.000 \text{ kJ/kmol H}_2\text{O}) \\ &= 2,877 \times 10^6 \text{ kJ/kmol C}_4\text{H}_{10} \end{aligned}$$



12.6 Η Διατήρηση της Ενέργειας για Χημικά Αντιδρώντα Συστήματα

Η διατήρηση της ενέργειας όταν εφαρμόζεται σε ένα ανοικτό σύστημα σταθερής ροής που περιέχει μια χημικά αντιδρώσα ουσία το οποίο υφίσταται αμελητέες μεταβολές στην κινητική και δυναμική ενέργεια, δίνεται από τη σχέση

$$\dot{Q} - \dot{W} + \sum_R \dot{N}_i \bar{h}_i - \sum_P \dot{N}_i \bar{h}_i = 0$$

Μια πιο βολική μορφή της εξίσωσης αυτής μπορεί να γραφεί αν διαιρέσουμε όλους τους όρους με την γραμμομοριακή παροχή του καυσίμου, \dot{N}_f . Η μορφή της εξίσωσης διατήρησης που παίρνουμε περιέχει τον κάθε όρο εκφρασμένο συναρτήσει ενός μοναδιαίου γραμμομορίου του καυσίμου. Το αποτέλεσμα είναι

$$\bar{q} - \bar{w} + \sum_R N_i \bar{h}_i - \sum_P N_i \bar{h}_i = 0 \quad (12.16)$$

Οι όροι μεταφοράς θερμότητας και έργου στην Εξίσωση 12.16 γράφονται συναρτήσει ενός γραμμομορίου καυσίμου, και αυτό το γεγονός δηλώνεται με τον εκθέτη μπάρα. Τα σύμβολα N_i στην Εξίσωση 12.16 αντιπροσωπεύουν τον αριθμό των γραμμομορίων των προϊόντων και των αντιδρώντων ανά γραμμομόριο καυσίμου και οι τιμές αυτές μπορούν να υπολογιστούν εφαρμόζοντας απλά την διατήρηση της μάζας στην εξίσωση καύσεως θεωρώντας ένα μόνο γραμμομόριο καυσίμου. Τα σύμβολα h_i παριστάνουν την ενθαλπία του συστατικού i ανά μονάδα γραμμομορίου του συστατικού αυτού. Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας από το σύστημα κατά την χημική αντίδραση μπορεί να βρεθεί από τη σχέση

$$\dot{Q} = \bar{q} \dot{N}_f$$

Η ενθαλπία των προϊόντων και των αντιδρώντων στην Εξίσωση 12.16 πρέπει να λαμβάνει υποψη τόσο τις μεταβολές στην κατάσταση όσο και τις μεταβολές στην χημική σύσταση που συμβαίνουν κατά την διεργασία. Θεωρώντας ότι και τα προϊόντα και τα αντιδρώντα είναι ιδανικά αέρια, οι ενθαλπίες αυτών θα είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας. Η συνολική ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου μπορεί επομένως να γραφεί ως το άθροισμα των μεταβολών στην ενθαλπία που προκαλούνται από τις μεταβολές στην θερμοκρασία, της μεταβολής της αισθητής ενθαλπίας και των μεταβολών στην ενθαλπία που προέρχονται από μεταβολές στην χημική σύσταση. Αν αυτές οι μεταβολές της ενθαλ-

πίας οριστούν ως προς την κανονική κατάσταση αναφοράς, η ενθαλπία των προϊόντων σε μια θερμοκρασία T_P θα είναι

$$\sum_P N_i \bar{h}_i = \sum_P N_i \left[\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_i(T_P) - \bar{h}_i^0 \right] \quad (12.17)$$

Η ενθαλπία σχηματισμού στην κανονική κατάσταση αναφοράς, $\Delta \bar{h}_f^0$, λαμβάνει υπόψη μεταβολές στην χημική σύσταση, ενώ οι δύο εναπομένοντες όροι στα δεξιά της εξίσωσης 12.17 αντιπροσωπεύουν την μεταβολή της αισθητής ενθαλπίας που προκύπτει από μεταβολή της θερμοκρασίας.

Παρομοίως, αν τα αντιδρώντα είναι ιδανικά αέρια, τότε η ενθαλπία των αντιδρώντων σε θερμοκρασία T_R είναι

$$\sum_R N_i \bar{h}_i = \sum_R N_i \left[\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_i(T_R) - \bar{h}_i^0 \right] \quad (12.18)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις 12.17 και 12.18 στην εξίσωση διατήρησης της ενέργειας για ένα ανοικτό σύστημα σταθερής ροής (Εξίσωση 12.16), παίρνουμε

$$\bar{q} - \bar{w} + \sum_R N_i \left[\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_i(T_R) - \bar{h}_i^0 \right] - \sum_P N_i \left[\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_i(T_P) - \bar{h}_i^0 \right] = 0 \quad (12.19)$$

Η εξίσωση αυτή είναι εφαρμόσιμη σε ανοικτά συστήματα σταθερής ροής που αποτελούνται από ιδανικά αέρια, με αμελητέες μεταβολές στην κινητική και την δυναμική ενέργεια. Οι τιμές για την ενθαλπία σχηματισμού βρίσκονται από τους Πίνακες G.1 και G.1E και οι μεταβολές της αισθητής ενθαλπίας για διάφορα κοινά αέρια φαίνονται στους Πίνακες G.3 έως G.8 για μονάδες SI και στους Πίνακες G.3E ως G.8E για αγγλικές μονάδες.

Για ένα κλειστό ακίνητο σύστημα που περιέχει ένα ιδανικό αέριο, η διατήρηση της ενέργειας για ένα χημικά αντιδρών σύστημα μπορεί να γραφτεί με την μορφή

$$Q - W + \sum_R N_i \bar{u}_i - \sum_P N_i \bar{u}_i = 0 \quad (12.20)$$

Η εσωτερική ενέργεια των προϊόντων και των αντιδρώντων μπορεί να γραφεί συναρτήσει της ενθαλπίας χρησιμοποιώντας τον ορισμό της ενθαλπίας σε γραμμομοριακή βάση, $\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v}$

$$\sum_R N_i \bar{u}_i - \sum_P N_i \bar{u}_i = \sum_R N_i \bar{h}_i - \sum_P N_i \bar{h}_i - \left[\sum_R (NP\bar{v})_i - \sum_P (NP\bar{v})_i \right] \quad (12.21)$$

και αντικαθιστώντας την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων παίρνουμε

$$\sum_R N_i \bar{u}_i - \sum_P N_i \bar{u}_i = \sum_R N_i \bar{h}_i - \sum_P N_i \bar{h}_i - \left[\sum_R N_i \bar{R}T_i - \sum_P N_i \bar{R}T_i \right] \quad (12.22)$$

Τέλος, αν οι Εξισώσεις 12.17, 12.18 και 12.22 αντικατασταθούν στην Εξίσωση 12.20 και το αποτέλεσμα διαιρεθεί με τον αριθμό των γραμμομορίων του καυσίμου, η εξίσωση διατήρησης της ενέργειας για ένα ακίνητο κλειστό σύστημα που αποτελείται από χημικά αντιδρώντα ιδανικά αέρια παίρνει την παρακάτω μορφή

$$\bar{q} - \bar{w} + \sum_R N_i [\Delta \bar{h}_i^0 + \bar{h}_i(T_R) - \bar{h}_i^0 - \bar{R}T_R] - \sum_P N_i [\Delta \bar{h}_i^0 + \bar{h}_i(T_P) - \bar{h}_i^0 - \bar{R}T_P] = 0 \quad (12.23)$$

Η εξίσωση αυτή, όπως και η 12.19, εκφράζεται σε όρους ενός γραμμομορίου του καυσίμου. Επομένως, τα σύμβολα N_i παριστάνουν τον αριθμό των γραμμομορίων των προϊόντων και των αντιδρώντων που παίρνονται από την ισοζυγισμένη χημική εξίσωση, θεωρώντας ένα γραμμομόριο καυσίμου. Αν και ο όρος του έργου διατηρείται και στις δύο εξισώσεις 12.19 και 12.23, οι περισσότερες πρακτικές διεργασίες καύσης με σταθερή ροή πραγματοποιούνται απουσία έργου και επομένως στις περισσότερες περιπτώσεις το έργο μπορεί να απαλείφεται από την εξίσωση διατήρησης της ενέργειας.

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.8

Υπολογίστε την ενθαλπία για τα ακόλουθα:

- Για 1 lbmol αζώτου στους 1200 °R και πίεση 1 atm σε σχέση με μια κατάσταση αναφοράς των 77 °F και 1 atm.
- Για 1 lbmol διοξειδίου του άνθρακα στους 1600 °R και πίεση 2 atm ως προς μια κατάσταση αναφοράς με 77 °F και 1 atm.

Λύση

- Το άζωτο στους 1200 °R και σε 1 atm συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο και η ενθαλπία είναι συνάρτηση μόνο της θερμοκρασίας. Η ενθαλπία σχηματισμού για το άζωτο στην κανονική κατάσταση αναφοράς είναι μηδέν γιατί το άζωτο είναι σταθερό στοιχείο στην κατάσταση αυτή. Επομένως, η ενθαλπία του αζώτου στους 1200 °R και σε 1 atm αποτελείται μόνο από τον όρο της αισθητής ενθαλπίας. Χρησιμοποιώντας την τιμή για την αισθητή ενθαλπία από τον Πίνακα G.5E στους 1200 °R παίρνουμε

$$\begin{aligned} H_{N_2} &= N_{N_2} [\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_{N_2}(1200^\circ R) - \bar{h}_{N_2}^0] = N_{N_2} [\bar{h}_{N_2}(1200^\circ R) - \bar{h}_{N_2}^0] \\ &= (1 \text{ lbmol}) (1693 \text{ Btu/lbmol}) = \underline{4639 \text{ Btu}} \end{aligned}$$

- Το διοξείδιο του άνθρακα στους 1600 °R συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο και η ενθαλπία δεν είναι συνάρτηση της πίεσης. Με τιμές για την ενθαλπία σχηματισμού και την αισθητή ενθαλπία από τον Πίνακα G.3E, η ενθαλπία του διοξειδίου του άνθρακα θα είναι

$$\begin{aligned} H_{CO_2} &= N_{CO_2} [\Delta \bar{h}_f^0 + \bar{h}_{CO_2}(1600^\circ R) - \bar{h}_{CO_2}^0] \\ &= (1 \text{ lbmol}) (-169,184 \text{ Btu/lbmol} + 11.798 \text{ Btu/lbmol}) \\ &= \underline{-157.386 \text{ Btu}} \end{aligned}$$

Η τιμή της ενθαλπίας είναι αρνητική γιατί ο σχηματισμός του CO₂ από τα στοιχεία του είναι μια ενδόθερμη αντίδραση. ■

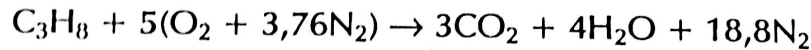
■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.9

Αέριο προπάνιο στους 77 °F εισάγεται σε ένα θάλαμο καύσης σταθερής ροής με γραμμομοριακή παροχή 2 lbmol/s όπου αναμιγνύεται με 100% περίσσεια αέρα στους 77 °F. Το μίγμα

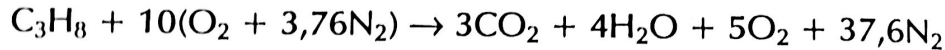
καίγεται και τα προϊόντα εξέρχονται από τον θάλαμο καύσης στους 1000 °R. Η διεργασία καύσης λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση 1 atm. Θεωρώντας τέλεια καύση και ότι το νερό στα προϊόντα είναι σε αέρια φάση, υπολογίστε τον ρυθμό μεταφοράς θερμότητας από τον θάλαμο καύσεως.

Λύση

Η στοιχειομετρική αντίδραση για ένα γραμμομόριο καυσίμου είναι



και για 100% περίσσεια αέρα η αντίδραση καύσεως θα είναι



Αν τα αέρια μέσα στον θάλαμο καύσης θεωρηθούν ότι είναι το θερμοδυναμικό σύστημα που φαίνεται στο Σχήμα 12.2, τότε δεν υπάρχει έργο που να διασχίζει τα όρια του συστήματος. Τα προϊόντα και αντιδρώντα είναι ιδανικά αέρια στις δεδομένες καταστάσεις και οι ενθαλπίες τους είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας. Εφαρμόζοντας την Εξίσωση 12.19 παίρνουμε

$$\bar{q} = \sum_P N_i \left[\Delta \bar{h}_{f_i}^0 + \bar{h}_i(T_P) - \bar{h}_i^0 \right] - \sum_R N_i \left[\Delta \bar{h}_{f_i}^0 + \bar{h}_i(T_R) - \bar{h}_i^0 \right]$$

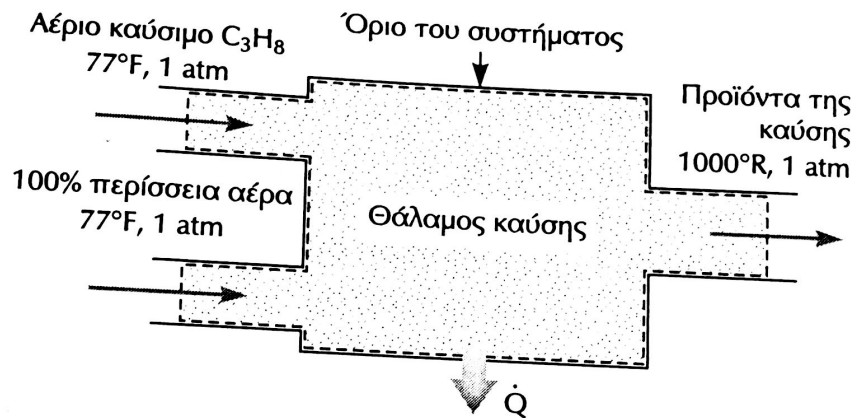
Η ενθαλπία σχηματισμού στην κανονική κατάσταση αναφοράς είναι μηδέν για όλα τα σταθερά στοιχεία. Επίσης, οι μεταβολές της αισθητής ενθαλπίας των αντιδρώντων είναι μηδέν γιατί η θερμοκρασία των αντιδρώντων είναι ίση με την θερμοκρασία αναφοράς των 77 °F. Έτσι

$$\begin{aligned} \bar{q} = & 3 \left[\Delta \bar{h}_{f_{\text{CO}_2}}^0 + \bar{h}_{\text{CO}_2}(1000^\circ\text{R}) - \bar{h}_{\text{CO}_2}^0 \right] + 4 \left[\Delta \bar{h}_{f_{\text{H}_2\text{O}}}^0 + \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}(1000^\circ\text{R}) - \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right] \\ & + 5 \left[\bar{h}_{\text{O}_2}(1000^\circ\text{R}) - \bar{h}_{\text{O}_2}^0 \right] + 37,6 \left[\bar{h}_{\text{N}_2}(1000^\circ\text{R}) - \bar{h}_{\text{N}_2}^0 \right] - 1 (\Delta \bar{h}_{f_{\text{C}_3\text{H}_8}}) \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τιμές από πίνακες έχουμε

$$\begin{aligned} \bar{q} = & (3 \text{ lbmol CO}_2/\text{lbmol C}_3\text{H}_8) (-169.184 + 4655) \text{ Btu/lbmol CO}_2 \\ & + (4 \text{ lbmol H}_2\text{O}/\text{lbmol C}_3\text{H}_8) (-103.966 + 3826) \text{ Btu/lbmol H}_2\text{O} \\ & + (5 \text{ lbmol O}_2/\text{lbmol C}_3\text{H}_8) (3365 \text{ Btu/lbmol O}_2) \\ & + (37,6 \text{ lbmol N}_2/\text{lbmol C}_3\text{H}_8)(3251 \text{ Btu/lbmol N}_2) \\ & - (-44.649 \text{ Btu/lbmol C}_3\text{H}_8) \\ = & -7,104 \times 10^5 \text{ Btu/lbmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Το αρνητικό πρόσημο δείχνει ότι υπάρχει μεταφορά θερμότητας από το σύστημα κατά την διάρκεια της διεργασίας καύσεως. Αυτή η τιμή της μεταφοράς θερμότητας είναι κατά 26% μικρότερη από την ανώτερη θερμογόνο δύναμη για το προπάνιο από τον Πίνακα G.2E. Η μεταφορά θερμότητας είναι μικρότερη από την ανώτερη θερμογόνο δύναμη γιατί η αντίδραση δεν είναι αντίδραση στοιχειομετρικής καύσεως του καυσίμου, τα προϊόντα δεν εξέρχονται από τον θάλαμο στην κανονική κατάσταση αναφοράς και το νερό στα προϊόντα δεν βρίσκεται σε υνοή κατάσταση.



Σχήμα 12.2 Σκίτσο για το Παράδειγμα 12.9.

Ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας από τον θάλαμο καύσης μπορεί να προσδιοριστεί πολλαπλασιάζοντας την γραμμομοριακή παροχή του καυσίμου επί την μεταφορά θερμότητας με ένα μοναδιαίο γραμμομόριο καυσίμου, ή

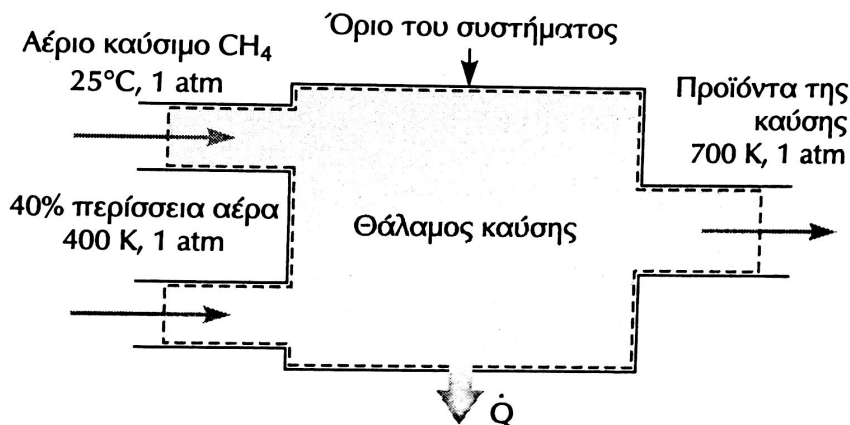
$$\begin{aligned} \dot{Q} &= \bar{q}\dot{N}_f = \left(-7,104 \times 10^5 \frac{\text{Btu}}{\text{lbmol C}_3\text{H}_8} \right) \left(\frac{2 \text{ lbmol C}_2\text{H}_8}{\text{s}} \right) \\ &= \underline{-1,42 \times 10^6 \text{ Btu/s}} \end{aligned}$$

■ ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 12.10

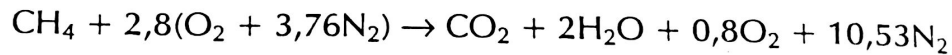
Ένας βιομηχανικός φούρνος σταθερής ροής έχει σχεδιαστεί για να λειτουργεί με αέριο μεθάνιο σε σταθερή πίεση 1 atm. Αέριο μεθάνιο εισέρχεται στον φούρνο με 25°C και αναμιγνύεται με 40% περίσσεια αέρα στους 400 K. Τα προϊόντα της καύσης εξέρχονται από τον φούρνο στους 700 K. Ο φούρνος έχει σχεδιαστεί να έχει έναν σταθερό ρυθμό μεταφοράς θερμότητας 200 kW. Θεωρώντας τέλεια καύση και ότι το νερό στα προϊόντα είναι σε αέρια φάση, υπολογίστε την παροχή μάζας του μεθανίου και του αέρα που απαιτείται για την παροχή του αναγκαίου ρυθμού μεταφοράς θερμότητας από τον φούρνο.

Λύση

Ένα σχηματικό διάγραμμα του φούρνου δείχνεται στο Σχήμα 12.3. Η χημική εξίσωση για την καύση του CH₄ σε 40% περίσσεια αέρα είναι



Σχήμα 12.3 Σκίτσο για το Παράδειγμα 12.10.



Ο λόγος αέρα-καυσίμου είναι

$$\text{AFR} = 13,33 \text{ mol αέρα/mol CH}_4$$

Εφαρμόζοντας την Εξίσωση 12.19 ως προς 1 mol καυσίμου, παίρνουμε

$$\begin{aligned} \bar{q} = & 1 \left[\Delta \bar{h}_{\text{CO}_2}^0 + \bar{h}_{\text{CO}_2}(700 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{CO}_2}^0 \right] + 2 \left[\Delta \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}(700 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{H}_2\text{O}}^0 \right] \\ & + 0,8 \left[\bar{h}_{\text{O}_2}(700 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{O}_2}^0 \right] + 10,53 \left[\bar{h}_{\text{N}_2}(700 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{N}_2}^0 \right] - 1 (\Delta \bar{h}_{\text{fCH}_4}^0) \\ & - 2,8 \left[\bar{h}_{\text{O}_2}(400 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{O}_2}^0 \right] - 10,53 \left[\bar{h}_{\text{N}_2}(400 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{N}_2}^0 \right] \end{aligned}$$

Αντικαθιστώντας τιμές από πίνακες για την ενθαλπία σχηματισμού και τις μεταβολές της αισθητής ενθαλπίας παίρνουμε την μετάδοση θερμότητας από τον φούρνο για κάθε γραμμομόριο του CH_4 που καίγεται:

$$\begin{aligned} \bar{q} = & (1 \text{ kmol CO}_2/\text{kmol CH}_4) (-393.522 + 17.754) \text{ kJ/kmol CO}_2 \\ & + (2 \text{ kmol H}_2\text{O}/\text{kmol CH}_4) (-241.826 + 14.192) \text{ kJ/kmol H}_2\text{O} \\ & + (0,8 \text{ kmol O}_2/\text{kmol CH}_4) (12.499 \text{ kJ/kmol O}_2) \\ & + (10,53 \text{ kmol N}_2/\text{kmol CH}_4) (11.937 \text{ kJ/kmol N}_2) \\ & - (-74.850 \text{ kJ/kmol CH}_4) \\ & - (2,8 \text{ kmol O}_2/\text{kmol CH}_4) (3025 \text{ kJ/kmol O}_2) \\ & - (10,53 \text{ kmol N}_2/\text{kmol CH}_4) (2971 \text{ kJ/kmol N}_2) \\ = & -660.245 \text{ kJ/kmol CH}_4 \end{aligned}$$

Ο γραμμομοριακή παροχή του καυσίμου για να έχουμε ρυθμό μεταφοράς θερμότητας 200 kW θα είναι

$$\dot{N}_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{Q}}{\bar{q}} = \frac{-200 \text{ kW}}{-660.245 \text{ kJ/kmol CH}_4} = 3,029 \times 10^{-4} \text{ kmol CH}_4/\text{s}$$

Ο παροχή μάζας του μεθανίου είναι

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{CH}_4} = M_{\text{CH}_4} \dot{N}_{\text{CH}_4} &= (16 \text{ kg CH}_4/\text{kmol CH}_4) (3,029 \times 10^{-4} \text{ kmol CH}_4/\text{s}) \\ &= \underline{4,85 \times 10^{-3} \text{ kg/s}} \end{aligned}$$

Ο γραμμομοριακή παροχή του αέρα είναι

$$\begin{aligned} \dot{N}_\alpha &= (\text{AFR}) \dot{N}_{\text{CH}_4} = (13,33 \text{ kmol αέρα/kmol CH}_4) \times (3,029 \times 10^{-4} \text{ kmol CH}_4/\text{s}) \\ &= 4,038 \times 10^{-3} \text{ kmol αέρα/s} \end{aligned}$$

και η παροχή μάζας του αέρα

$$\begin{aligned} \dot{m}_\alpha &= M_\alpha \dot{N}_\alpha = (28,97 \text{ kg αέρα/kmol αέρα}) (4,038 \times 10^{-3} \text{ kmol αέρα/s}) \\ &= \underline{0,117 \text{ kg αέρα/s}} \end{aligned}$$