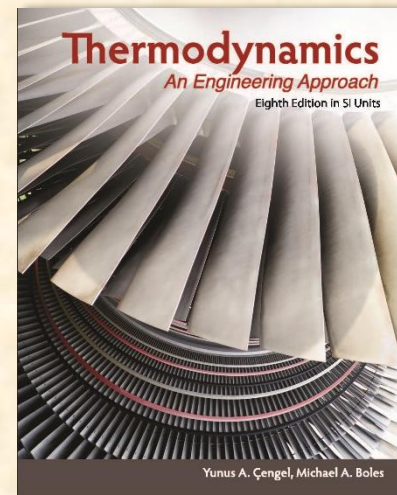


Θερμοδυναμική για Μηχανικούς
8^η έκδοση
Yunus A. Çengel, Michael A. Boles
Εκδόσεις Τζιόλα, 2015



Κεφάλαιο 15

Χημικές Αντιδράσεις

Επιμέλεια διαφάνειας
Mehmet Kanoglu

Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης
Δημήτρης Τερτίπης

Στόχοι

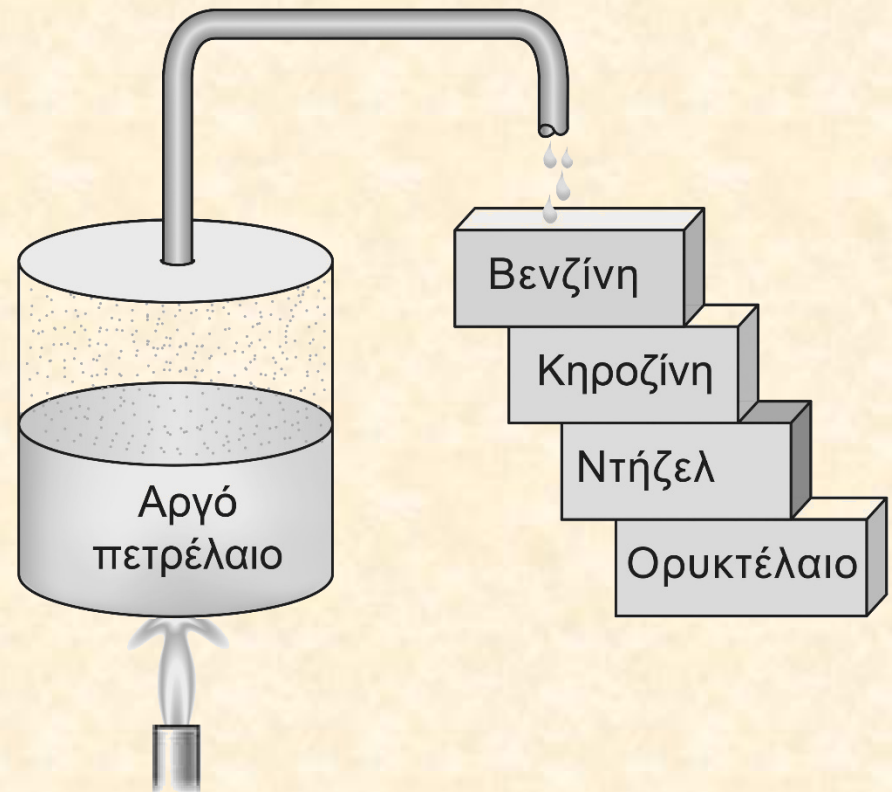
- Επισκόπηση των καυσίμων & της καύσης
- Εφαρμογή της διατήρησης της μάζας σε αντιδρώντα συστήματα για την κατάστροψη των εξισώσεων ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων.
- Καθορισμός των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση συστημάτων καύσης, π.χ. του λόγου αέρα – καυσίμου, του ποσοστού θεωρητικού αέρα και της θερμοκρασίας σημείου δρόσου.
- Εφαρμογή των ισοζυγίων ενέργειας σε αντιδρώντα συστήματα σε ανοιχτά και κλειστά συστήματα.
- Υπολογισμός της ενθαλπίας αντίδρασης, της ενθαλπίας καύσης και της θερμογόνου ικανότητας των καυσίμων.
- Υπολογισμός της αδιαβατικής θερμοκρασίας καύσης σε αντιδρώντα μείγματα.
- Εκτίμηση της μεταβολής της εντροπίας των αντιδρώντων συστημάτων.
- Ανάλυση αντιδρώντων συστημάτων βάσει του Δευτέρου Νόμου.

Καύσιμα και καύση

Καύσιμο: είναι κάθε υλικό που μπορεί να καεί απελευθερώνοντας θερμική ενέργεια.

Τα συνηθέστερα καύσιμα αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο και άνθρακα, καλούνται **καύσιμοι υδρογονάνθρακες** και συμβολίζονται με το γενικό τύπο C_nH_m .

Οι καύσιμοι H/C υφίστανται σε όλες τις φάσεις, π.χ. **γαιάνθρακας**, **βενζίνη** (κατά κανόνα θεωρούμενοι ως οκτάνιο C_8H_{18}) και **φυσικό αέριο**.



Τα περισσότερα υγρά καύσιμα H/C προκύπτουν από τη διύλιση του αργού πετρελαίου.

Πίνακας 15-1 Σύγκριση μερικών εναλλακτικών καυσίμων με τα παραδοσιακά καύσιμα πετρελαίου – βενζίνης που χρησιμοποιούνται στις μεταφορές

Καύσιμο	Ενεργειακό περιεχόμενο kJ/L	Ισοδύναμο βενζίνης * L/L βενζίνης
Βενζίνη	31.850	1
Ελαφρύ diesel	33.170	0,96
Βαρύ diesel	35.800	0,89
LPG (κυρίως προπάνιο)	23.410	1,36
Αιθανόλη (ή αιθυλική αλκοόλη)	29.420	1,08
Μεθανόλη (ή μεθυλική αλκοόλη)	18.210	1,75
CNG (κυρίως μεθάνιο, 200 atm)	8.080	3,94
LNG (κυρίως μεθάνιο)	20.490	1,55

* Ποσότητα καυσίμου το ενεργειακό περιεχόμενου του οποίου είναι ίσο με το ενεργειακό περιεχόμενο 1 L βενζίνης.

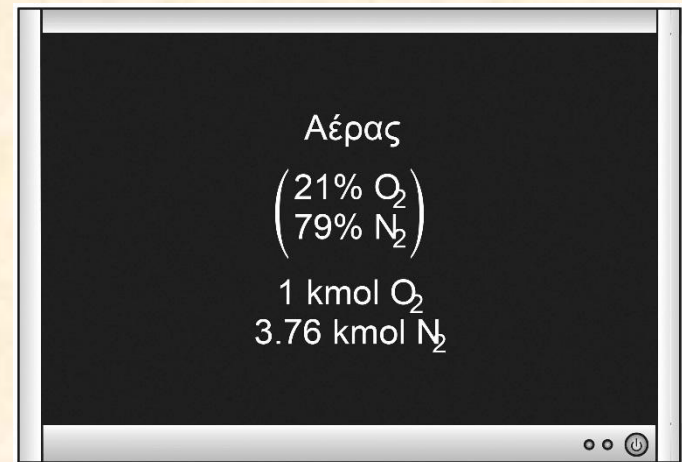
Το μέσο οξειδωσης που χρησιμοποιείται στις διεργασίες καύσης είναι συνήθως ο αέρας. Γιατί;

Η γραμμομοριακή (ή η ογκομετρική) σύσταση του ξηρού αέρα είναι 20,9% O₂, 78,1% N₂, 0,9% Ar και μικρές ποσότητες CO₂, He, Ne, H₂.

Κατά την ανάλυση των συστημάτων καύσης, η γραμμομοριακή σύσταση του ξηρού αέρα θεωρείται 21% O₂ και 79% N₂.



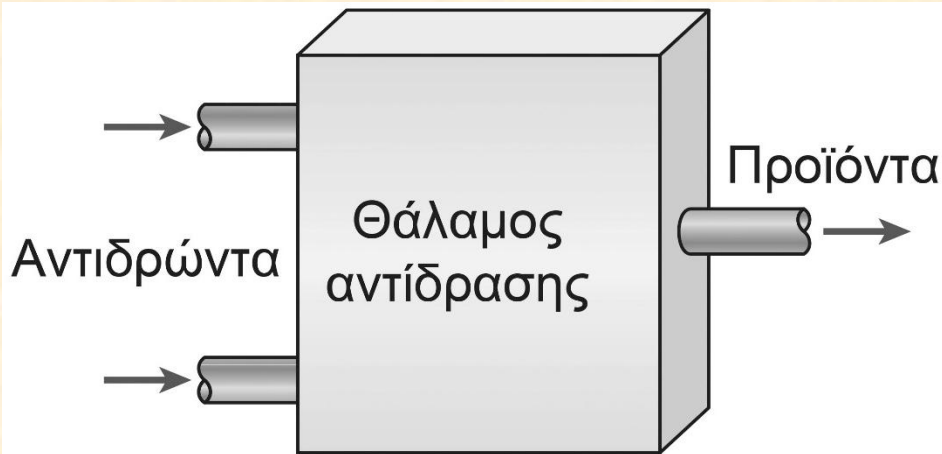
Καύση: είναι μια χημική αντίδραση, κατά τη διάρκεια της οποίας ένα καύσιμο οξειδώνεται απελευθερώνοντας μεγάλη ποσότητα ενέργειας.



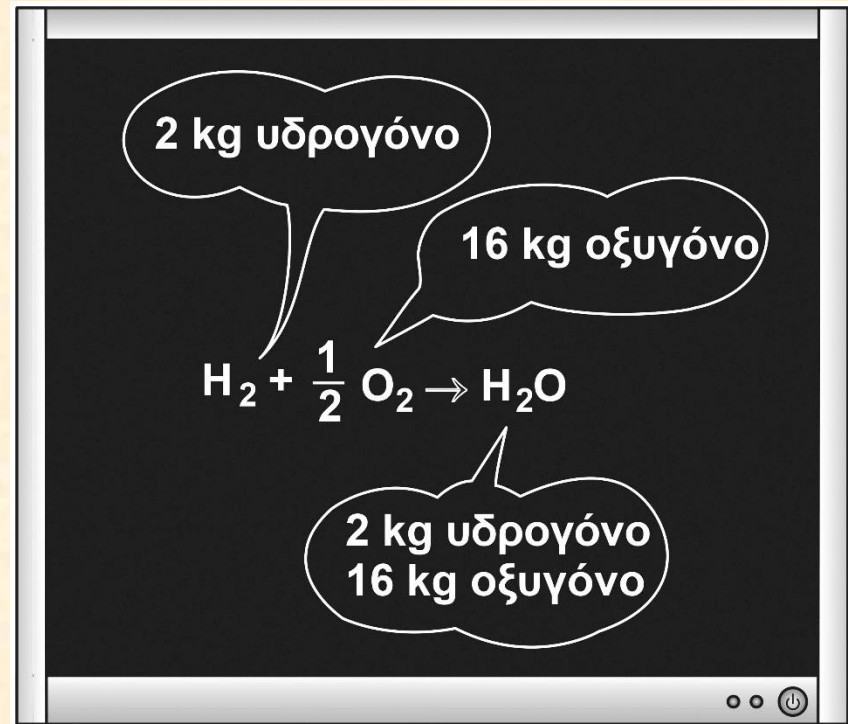
Κάθε kmol οξυγόνου στον αέρα συνοδεύεται από 3,76 kmol αζώτου

Προκειμένου να αρχίσει η καύση, το καύσιμο θα πρέπει να βρίσκεται πάνω από τη **θερμοκρασία ανάφλεξης** του. Οι ελάχιστες θερμοκρασίες ανάφλεξης στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι 260°C για τη βενζίνη, 400°C για τον άνθρακα, 580°C για το υδρογόνο, 610°C για το CO και 630°C για το μεθάνιο.

Οι ποσότητες του καυσίμου και του αέρα θα πρέπει να είναι σε ένα κατάλληλο εύρος, ώστε να αρχίσει η καύση. Για παράδειγμα, το Φ.Α. δεν καίγεται στον αέρα σε συγκεντρώσεις <5% ή >15%.

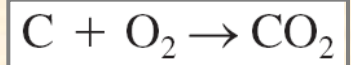


Σε μια διεργασία καύσης υπό σταθεροποιημένη ροή, τα συστατικά που εισέρχονται στο θάλαμο ονομάζονται αντιδρώντα κι αυτά που εξέρχονται από αυτόν ονομάζονται προϊόντα.



Κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, η μάζα και το πλήθος των ατόμων κάθε στοιχείου διατηρούνται.

Ο ολικός αριθμός των moles **δεν** διατηρείται κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης.



Ο **Λόγος αέρα – καυσίμου (AF)** συνήθως εκφράζεται κατά μάζα και ορίζεται ως ο λόγος της μάζας του αέρα προς τη μάζα του καυσίμου σε μια διεργασία καύσης.

$$AF = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}}$$

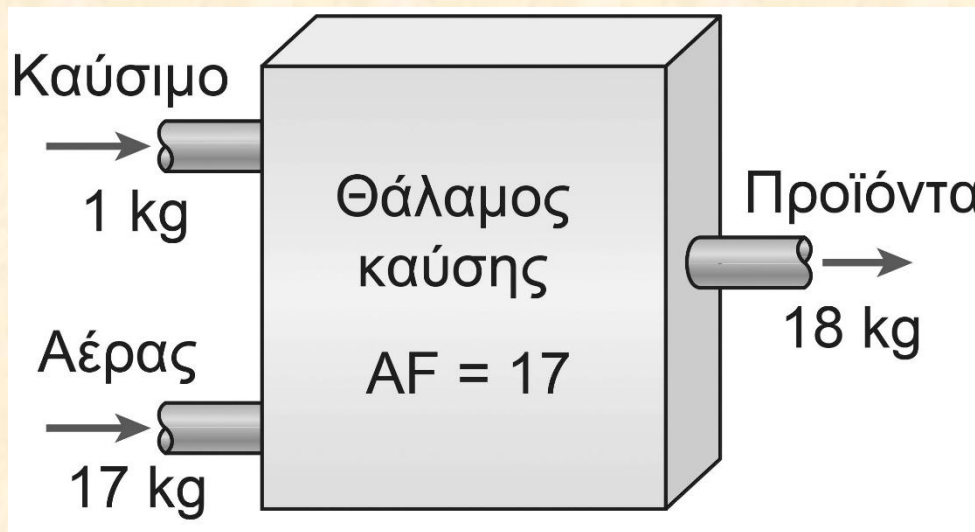
$$m = NM$$

m μάζα

N αριθμός των moles

M μοριακό βάρος

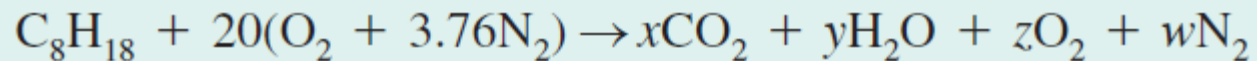
Λόγος καυσίμου αέρα (FA): είναι το αντίστροφο του λόγου αέρα - καυσίμου.



Ο λόγος αέρα – καυσίμου αναπαριστά το ποσό του αέρα που χρησιμοποιείται ανά μονάδα μάζας καυσίμου κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας καύσης.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 15-1: Ισοζύγιο της Εξίσωσης Καύσης

Ένα kmol οκτανίου (C_8H_{18}) καίγεται με αέρα που περιέχει 20 kmol O_2 , όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 15-6. Υποθέτοντας ότι τα προϊόντα περιέχουν μόνο CO_2 , H_2O , O_2 και N_2 , να προσδιορίσετε το πλήθος των γραμμομορίων του κάθε αερίου στα προϊόντα και το λόγο αέρα-καυσίμου, για αυτήν τη διεργασία καύσης.



$$C: \quad \quad \quad 8 = x \quad \rightarrow \quad x = \mathbf{8}$$

$$H: \quad \quad \quad 18 = 2y \quad \rightarrow \quad y = \mathbf{9}$$

$$O: \quad \quad 20 \times 2 = 2x + y + 2z \quad \rightarrow \quad z = \mathbf{7.5}$$

$$N_2: \quad \quad (20)(3.76) = w \quad \rightarrow \quad w = \mathbf{75.2}$$



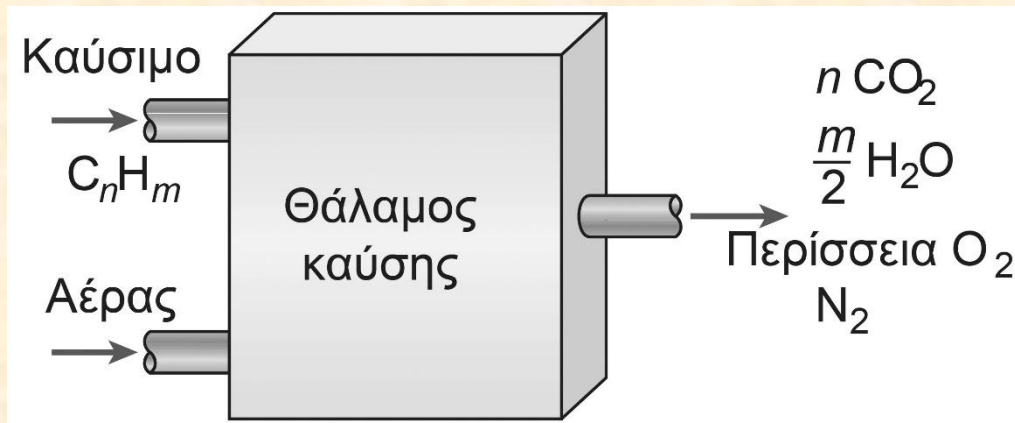
$$AF = \frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}} = \frac{(NM)_{\text{air}}}{(NM)_C + (NM)_{H_2}} = \frac{(20 \times 4,76 \text{ kmol})(29 \text{ kg/kmol})}{(8 \text{ kmol})(12 \text{ kg/kmol}) + (9 \text{ kmol})(2 \text{ kg/kmol})} = \mathbf{24,2 \text{ kg αέρα/kg καυσίμου}}$$

Θεωρητικές & Πραγματικές διεργασίες καύσης

Πλήρης καύση: επιτυγχάνεται όταν όλο ο άνθρακας του καυσίμου καίγεται προς CO_2 , όλο το υδρογόνο προς H_2O κι όλο το θείο (αν υπάρχει) σε SO_2 .

Ατελής καύσης: πραγματοποιείται όταν τα προϊόντα της καύσης περιέχουν άκαυστο καύσιμο ή συστατικά όπως C , H_2 , CO ή OH .

Αιτίες της ατελούς καύσης: **1 Ανεπαρκές οξυγόνο**, **2 Ανεπαρκής ανάμειξη** στο θάλαμο καύσης, εξαιτίας του περιορισμένου χρόνου επαφής του καυσίμου και του οξυγόνου, **3 διαχωρισμός** (υπό υψηλές θερμοκρασίες).



Το οξυγόνο έχει πολύ μεγαλύτερη τάση να συνδέεται με το υδρογόνο και μικρότερη με τον άνθρακα. Επομένως, κανονικά το υδρογόνο του καυσίμου καίγεται πλήρως παράγοντας H_2O .

Στοιχειομετρικός ή θεωρητικός αέρας: είναι η ελάχιστη ποσότητα αέρα που απαιτείται για την τέλεια καύση ενός καυσίμου.

Στοιχειομετρική ή θεωρητική καύση: είναι η ιδανική διεργασία καύσης, κατά την οποία ένα καύσιμο καίγεται πλήρως με θεωρητικό αέρα.

Περίσσεια αέρα: είναι η πλεονάζουσα ποσότητα αέρα, σε σχέση με τη στοιχειομετρική. Συνήθως εκφράζεται ως προς το στοιχειομετρικό αέρα ως *επί τοις εκατό περίσσεια* or *επί τοις εκατό θεωρητικός αέρας*.

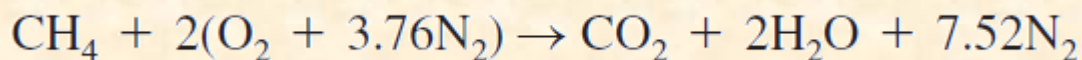
Έλλειψη αέρα: είναι μια ποσότητα αέρα, λιγότερη από τη στοιχειομετρική. Συνήθως εκφράζεται ως *επί τοις εκατό έλλειψη*.

Λόγος ισοδυναμίας: είναι ο πραγματικός λόγος καυσίμου – αέρα προς τον αντίστοιχο στοιχειομετρικό.

50% περίσσεια αέρα = 150% θεωρητικός αέρας
200% περίσσεια αέρα = 300% θεωρητικός αέρας
90% θεωρητικός αέρας = 10% έλλειψη αέρα

<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	$\text{CH}_4 + 2(\text{O}_2 + 3.76\text{N}_2) \rightarrow$
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7.52\text{N}_2$
	<ul style="list-style-type: none">• καθόλου άκαυστο καύσιμο• καθόλου ελεύθερο οξυγόνο στα προϊόντα
<input type="radio"/>	

Θεωρητική καύση του μεθανίου



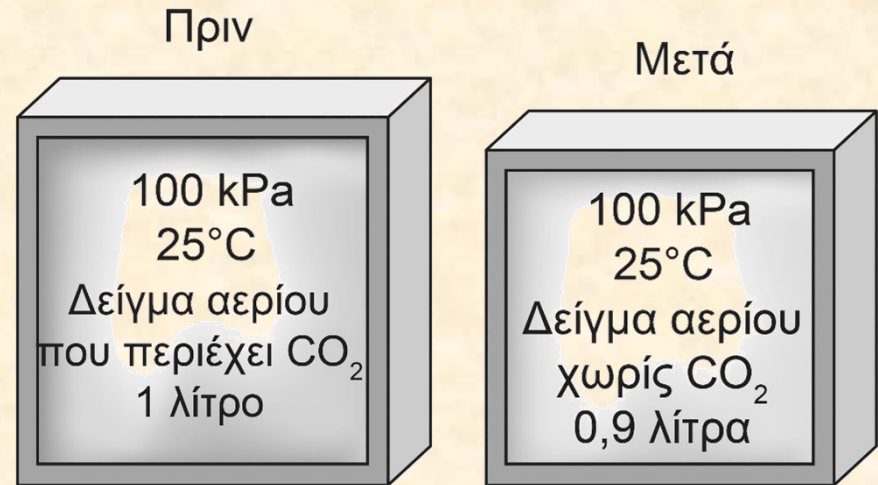
Η πρόβλεψη της σύστασης των καυσαερίων είναι σχετικά εύκολη, όταν η καύση θεωρείται στοιχειομετρική.

Υπό πραγματικές συνθήκες καύσης, είναι αδύνατο να προβλέψουμε τη σύσταση των προϊόντων της καύσης μόνο με βάση τα ισοζύγια μάζας.

Έτσι, η μόνη διαθέσιμη εναλλακτική είναι να μετρήσουμε απευθείας τη σύσταση των καυσαερίων.

Μια κοινώς χρησιμοποιούμενη συσκευή ανάλυσης καυσαερίων είναι ο αναλύτης αερίων Orsat.

Τα αποτελέσματα αφορούν στα ξηρά καυσαέρια.



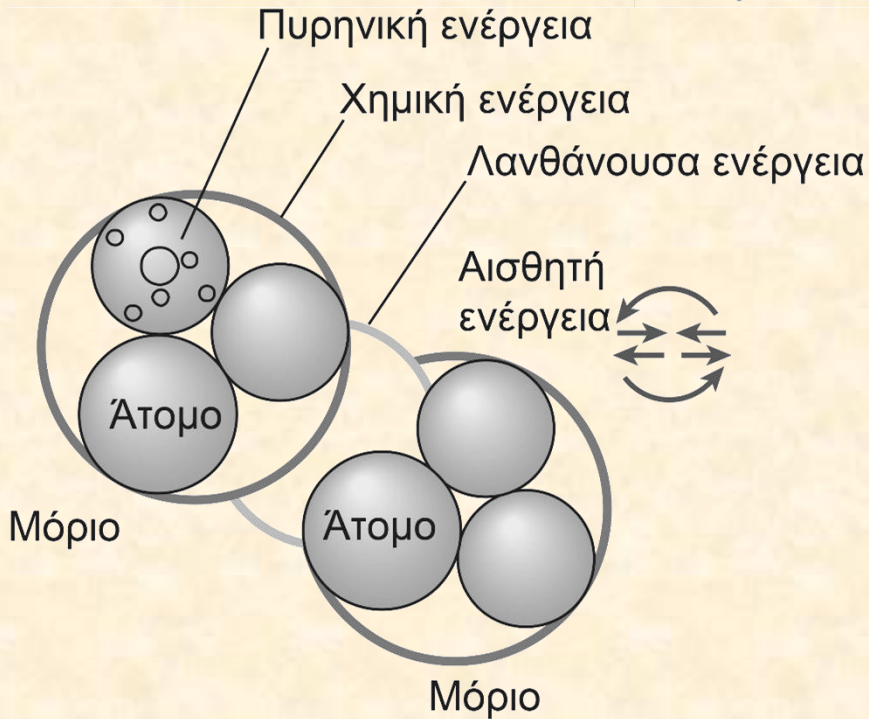
$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{0.1}{1} = 0.1$$

Προσδιορισμός του γραμμομοριακού κλάσματος του CO₂ στα καυσαέρια, με χρήση του αναλυτή αερίων Orsat.

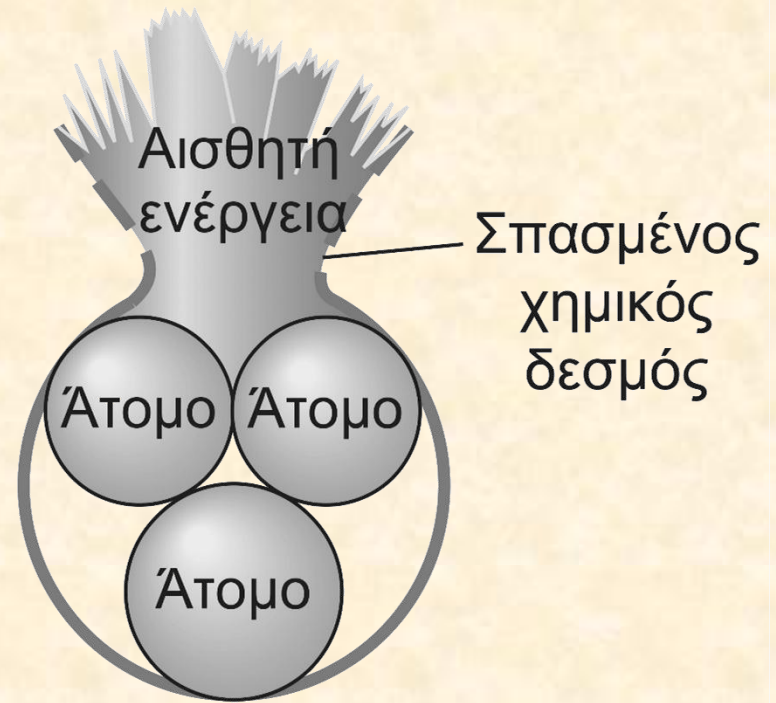
Ενθαλπία Σχηματισμού & Ενθαλπία Καύσης

Αμελώντας τυχόν μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας, η μεταβολή της ενέργειας ενός συστήματος κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης οφείλεται στην κατάσταση και στη μεταβολή της χημικής σύστασης:

$$\Delta E_{\text{sys}} = \Delta E_{\text{state}} + \Delta E_{\text{chem}}$$



Η μικροσκοπική μορφή ενέργειας ενός συστήματος αποτελείται από την αισθητή, τη λανθάνουσα, τη χημική και την πυρηνική ενέργεια.



Όταν, κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας καύσης οι υπάρχοντες χημικοί δεσμοί καταστρέφονται και σχηματίζονται κάποιοι άλλοι, συνήθως απορροφάται ή απελευθερώνεται μια μεγάλη ποσότητα αισθητής ενέργειας.

Ενθαλπία αντίδρασης h_R : είναι η διαφορά μεταξύ της ενθαλπίας των αντιδρώντων σε μια συγκεκριμένη κατάσταση και της ενθαλπίας των αντιδρώντων στην ίδια κατάσταση κατά μια πλήρη αντίδραση.

Ενθαλπία καύσης h_C : είναι η ενθαλπία αντίδρασης σε διεργασίες καύσης και αντιπροσωπεύει την ποσότητα της θερμότητας που απελευθερώνεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας καύσης σταθεροποιημένης ροής, όταν καίγεται πλήρως 1 kmol (ή 1 kg) καυσίμου υπό συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.

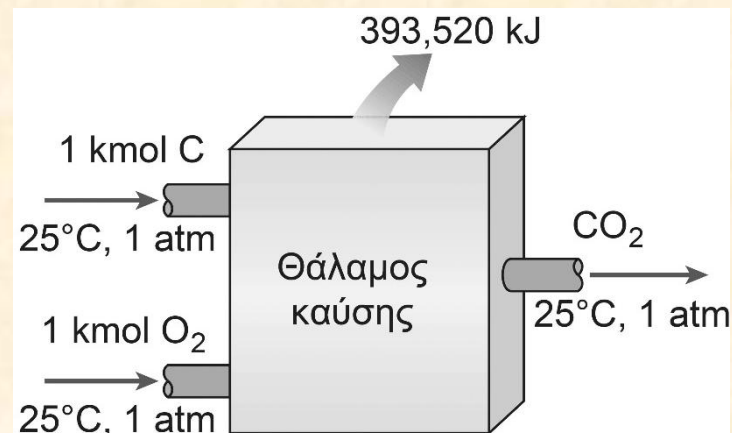
Ενθαλπία σχηματισμού h_f : Η ποσότητα της ενέργειας που απορροφάται ή απελευθερώνεται καθώς ένα συστατικό σχηματίζεται από τα στοιχεία του κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας σταθεροποιημένης ροής υπό μια δεδομένη κατάσταση.

$$Q = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} = -393,520 \text{ kJ/kmol}$$

Για να έχουμε ένα σημείο αναφοράς, θεωρούμε ότι η ενθαλπία σχηματισμού όλων των στοιχείων (π.χ. O_2 , N_2 , H_2 και C) είναι μηδενική υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm .

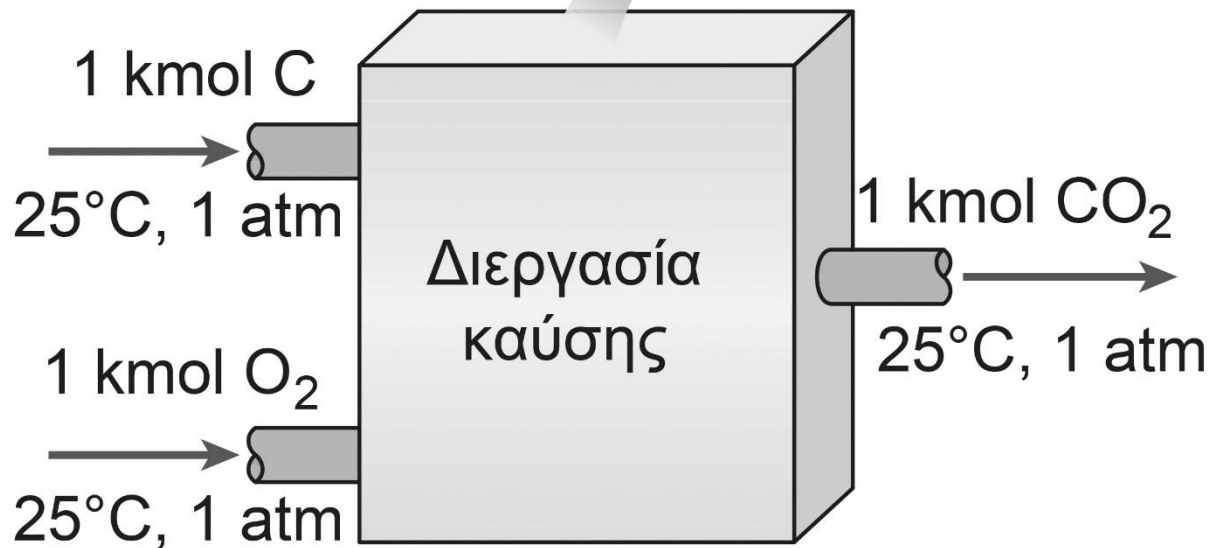
Σχηματισμός CO_2 από διεργασία καύσης σταθεροποιημένης ροής, υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1 atm .

$$\bar{h}_C = Q = -393,520 \text{ kJ/kmol C}$$

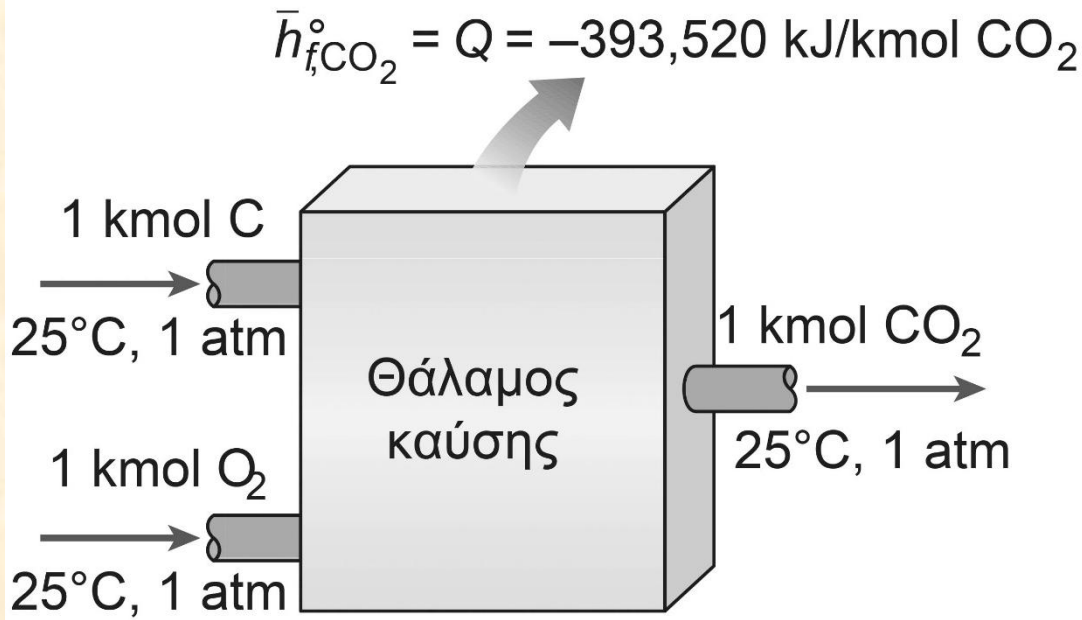


$$h_R = h_C = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

$$\bar{h}_C = Q = -393,520 \text{ kJ/kmol C}$$



Η ενθαλπία καύσης αναπαριστά την ποσότητα ενέργειας που απελευθερώνεται, καθώς ένα καύσιμο καίγεται κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας σταθεροποιημένης ροής υπό μια συγκεκριμένη κατάσταση.



Ενθαλπία σχηματισμού: είναι η ενθαλπία μιας ουσίας υπό δεδομένη κατάσταση λόγω της χημικής σύστασής της.

Η ενθαλπία σχηματισμού μιας χημικής ένωσης αντιστοιχεί στην ποσότητα ενέργειας που απορροφάται ή απελευθερώνεται καθώς η ένωση σχηματίζεται από τα «σταθερά» στοιχεία της κατά τη διάρκεια μιας διεργασίας σταθεροποιημένης ροής σε μια καθορισμένη κατάσταση.

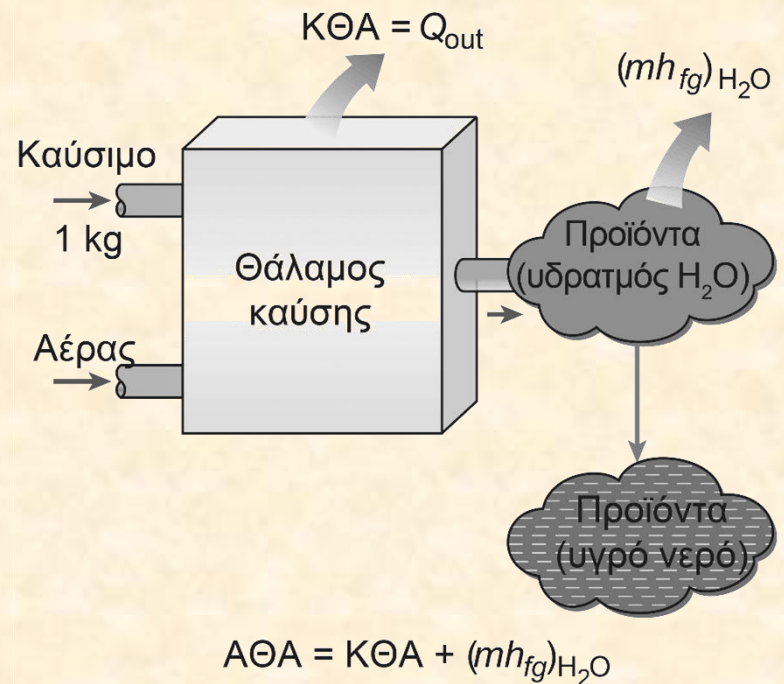
Θερμαντική αξία: είναι η ποσότητα της θερμότητας που απελευθερώνεται όταν ένα καύσιμο καίγεται τέλεια υπό σταθεροποιημένη ροή και τα προϊόντα «επιστρέφουν» στην ίδια κατάσταση με τα αντιδρώντα. Η θερμαντική αξία ενός καυσίμου είναι ίση προς την απόλυτη τιμή της ενθαλπίας καύσης του καυσίμου.

Ανώτερη θερμαντική αξία (HHV): όταν το H_2O στα καυσαέρια είναι στην υγρή φάση.

Κατώτερη θερμαντική αξία (LHV): όταν το H_2O στα καυσαέρια είναι στην αέρια φάση.

Θερμαντική Αξία = $|h_c|$ (kJ/kg καυσίμου)

$$HHV = LHV + (mh_{fg})_{H_2O}$$



Σε καύσιμα με μεταβλητή σύσταση (π.χ. γαιάνθρακας, Φ.Α., πετρέλαιο), η θερμαντική αξία μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με την καύση τους εντός ενός **θερμιδομετρικού όλμου**.

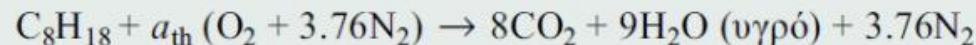
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 15-5: Υπολογισμός της Ενθαλπίας Καύσης

Να προσδιορίσετε την ενθαλπία καύσης του υγρού οκτανίου (C_8H_{18}) σε $25^\circ C$ και 1 atm, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα των ενθαλπιών σχηματισμού του Πίνακα Α-26. Να υποθέσετε ότι το νερό στα προϊόντα βρίσκεται σε υγρή μορφή.

Λύση: Να προσδιοριστεί η ενθαλπία καύσης ενός καυσίμου χρησιμοποιώντας δεδομένα ενθαλπίας σχηματισμού.

Ιδιότητες Η ενθαλπία σχηματισμού σε $25^\circ C$ και 1 atm είναι $-393,520 \text{ kJ/kmol}$ για το CO_2 , -285.830 kJ/kmol για το H_2O (υγρό) και -249.950 kJ/kmol για το C_8H_{18} (υγρό) (Πίνακας Α-26).

Ανάλυση Στο Σχήμα 15-19 απεικονίζεται η καύση του C_8H_{18} . Η στοιχειομετρική εξίσωση για την αντίδραση αυτή είναι

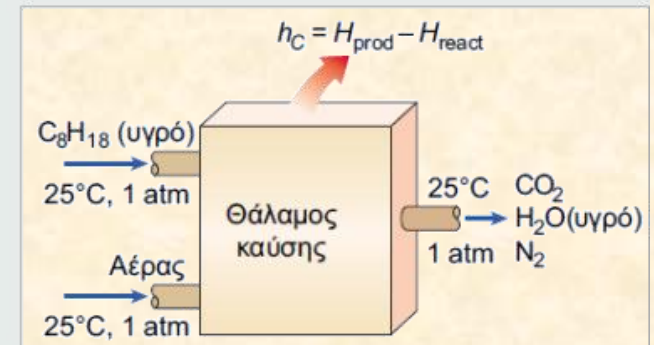


Αμφότερα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της καύσης βρίσκονται στην πρότυπη κατάσταση αναφοράς $25^\circ C$ και 1 atm. Επίσης, το N_2 και το O_2 είναι σταθερά στοιχεία και συνεπώς η ενθαλπία σχηματισμού τους είναι μηδέν. Κατά συνέπεια, η ενθαλπία καύσης του C_8H_{18} είναι (Εξίσωση 15.6)

$$\bar{h}_C = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} = \sum N_p \bar{h}_{f,p}^\circ - \sum N_r \bar{h}_{f,r}^\circ = (N\bar{h}_f^\circ)_{CO_2} + (N\bar{h}_f^\circ)_{H_2O} - (N\bar{h}_f^\circ)_{C_8H_{18}}$$

Αντικαθιστώντας,

$$\begin{aligned} \bar{h}_C &= (8\text{kmol}) (-393.520\text{kJ/kmol}) + (9\text{kmol}) (-285.830\text{kJ/kmol}) \\ &\quad - (1\text{kmol}) (-249.950\text{kJ/kmol}) = \mathbf{-5.471.00\text{kJ/kmol } C_8H_{18} = -47.891 \text{ kJ/kg } C_8H_{18}} \end{aligned}$$



Σχήμα 15-19:

Σχηματικό διάγραμμα για το Παράδειγμα 15-5.

Ανάλυση χημικής αντίδρασης βάσει του Πρώτου Νόμου

Οι σχέσεις του ισοζυγίου ενέργειας, όπως αναπτύχθηκαν στα Κεφάλαια 4 και 5 εφαρμόζονται τόσο σε αντιδρώντα, όσο και σε μη αντιδρώντα συστήματα. Εδώ θα ξαναγράψουμε τις σχέσεις αυτές, συμπεριλαμβάνοντας τις μεταβολές των χημικών ενεργειών.

Συστήματα σταθεροποιημένης ροής

Ενθαλπία: $\bar{h}_f^\circ + (\bar{h} - \bar{h}^\circ)$ (kJ/kmol)

Όταν οι μεταβολές της κινητικής και της δυναμικής ενέργειας είναι αμελητέες, το ισοζύγιο ενέργειας σταθεροποιημένης ροής για ένα *χημικώς αντιδρόν σύστημα σταθεροποιημένης ροής* είναι:

$$\dot{E}_{in} = \dot{E}_{out}$$

$$\underbrace{\dot{Q}_{in} + \dot{W}_{in} + \sum \dot{n}_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)}_r = \underbrace{\dot{Q}_{out} + \dot{W}_{out} + \sum \dot{n}_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)}_p$$

Ρυθμός συνολικής μεταφοράς ενέργειας εισόδου μέσω θερμότητας, έργου, και μάζας

Ρυθμός συνολικής μεταφοράς ενέργειας εξόδου μέσω θερμότητας, έργου, και μάζας

$$\underbrace{Q_{in} + W_{in} + \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)}_r = \underbrace{Q_{out} + W_{out} + \sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)}_p$$

Μεταφορά ενέργειας εισόδου ανά mole καυσίμου μέσω θερμότητας, έργου, και μάζας

Μεταφοράς ενέργειας εξόδου ανά mole καυσίμου μέσω θερμότητας, έργου, και μάζας

Ενθαλπία σε
25°C, 1 atm

$$H = N(\bar{h}_f + \bar{h} - \bar{h}_g)$$

Αισθητή ενθαλπία
ως προς
25°C, 1 atm

Η ενθαλπία ενός χημικού συστατικού σε μια καθορισμένη κατάσταση είναι το άθροισμα της ενθαλπίας του συστατικού υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm και της αισθητής ενθαλπίας του συστατικού με αναφορά σε θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm.

Λαμβάνοντας τη μετάδοση θερμότητας προς το σύστημα και το έργο που παράγεται από το σύστημα ως θετικά, το ισοζύγιο ενέργειας γράφεται ως:

$$Q - W = \sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p - \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r$$

ή ως

$$Q - W = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}} \quad (\text{kJ/kmol καυσίμου})$$

όπου

$$H_{\text{prod}} = \sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p \quad (\text{kJ/kmol καυσίμου})$$

$$H_{\text{react}} = \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r \quad (\text{kJ/kmol καυσίμου})$$

Αν η ενθαλπία καύσης για μια δεδομένη αντίδραση είναι γνωστή, τότε:

$$Q - W = \bar{h}_C^\circ + \sum N_p (\bar{h} - \bar{h}^\circ)_p - \sum N_r (\bar{h} - \bar{h}^\circ)_r \quad (\text{kJ/kmol})$$

Οι περισσότερες διεργασίες καύσης σταθεροποιημένης ροής δεν εμπεριέχουν κάποια συναλλαγή έργου. Επίσης, ο θάλαμος καύσης κανονικά δεν εμπεριέχει εισροές θερμότητας, αλλά μόνο εκροές, άρα:

$$Q_{\text{out}} = \underbrace{\sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r}_{\text{Ενέργεια εισόδου κατά μάζα ανά mole καυσίμου}} - \underbrace{\sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p}_{\text{Ενέργεια εξόδου κατά μάζα ανά mole καυσίμου}}$$

Κλειστά συστήματα

Λαμβάνοντας τη μετάδοση θερμότητας προς το σύστημα και το έργο που παράγεται από το σύστημα ως θετικά, η γενική σχέση του ισοζυγίου ενέργειας σε κλειστό σύστημα μπορεί να εκφράζεται για ένα σταθερό χημικώς αντιδρόν κλειστό σύστημα ως:

$$E_{\text{in}} - E_{\text{out}} = \Delta E_{\text{system}}$$

$$(Q_{\text{in}} - Q_{\text{out}}) + (W_{\text{in}} - W_{\text{out}}) = U_{\text{prod}} - U_{\text{react}} \quad (\text{kJ/kmol fuel})$$

Με βάση τον ορισμό της ενθαλπίας, έχουμε:

$$\bar{u} = \bar{h} - P\bar{v} \quad \bar{u}_f^{\circ} + \bar{u} - \bar{u}^{\circ} = \bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v}$$

$$Q - W = \sum N_p (\bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v})_p - \sum N_r (\bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v})_r$$

Οι όροι $P\bar{v}$ αμελούνται για στερεά και υγρά, ενώ μπορούν να αντικατασταθούν από τον όρο $R_u T$ στην περίπτωση αερίων που συμπεριφέρονται ως ιδανικά.

$$\begin{aligned} U &= H - PV \\ &= N(\bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ}) - PV \\ &= N(\bar{h}_f^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v}) \end{aligned}$$

Έκφραση της εσωτερικής ενέργειας ενός χημικού συστατικού ως προς την ενθαλπία.

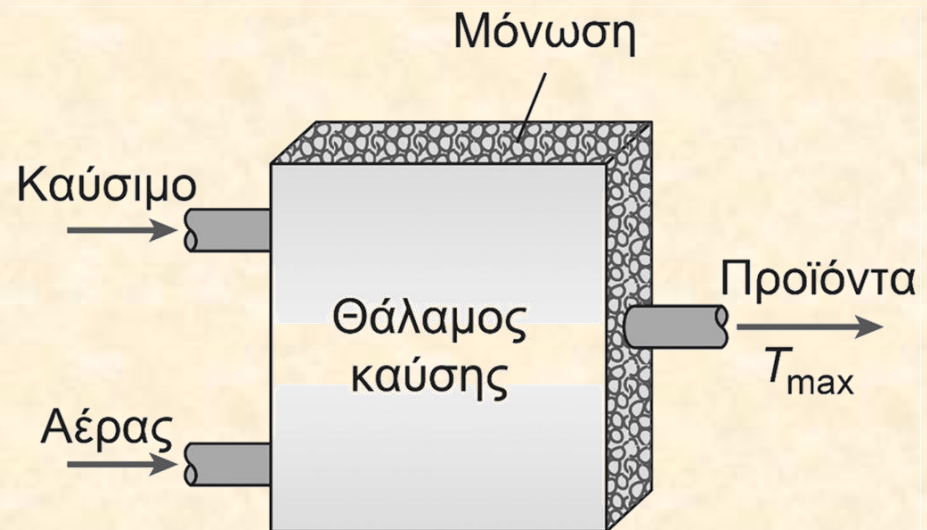
Αδιαβατική θερμοκρασία καύσης

Στην ειδική περίπτωση, κατά την οποία δεν υπάρχουν άδηλες απώλειες ($Q = 0$), η θερμοκρασία των προϊόντων της καύσης αγγίζει ένα μέγιστο, το οποίο καλείται **αδιαβατική θερμοκρασία καύσης**.

$$H_{\text{prod}} = H_{\text{react}}$$

$$\sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p = \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r$$

Ο υπολογισμός της αδιαβατικής θερμοκρασίας καύσης «με το χέρι» απαιτεί την εφαρμογή μιας επαναληπτικής διαδικασίας.

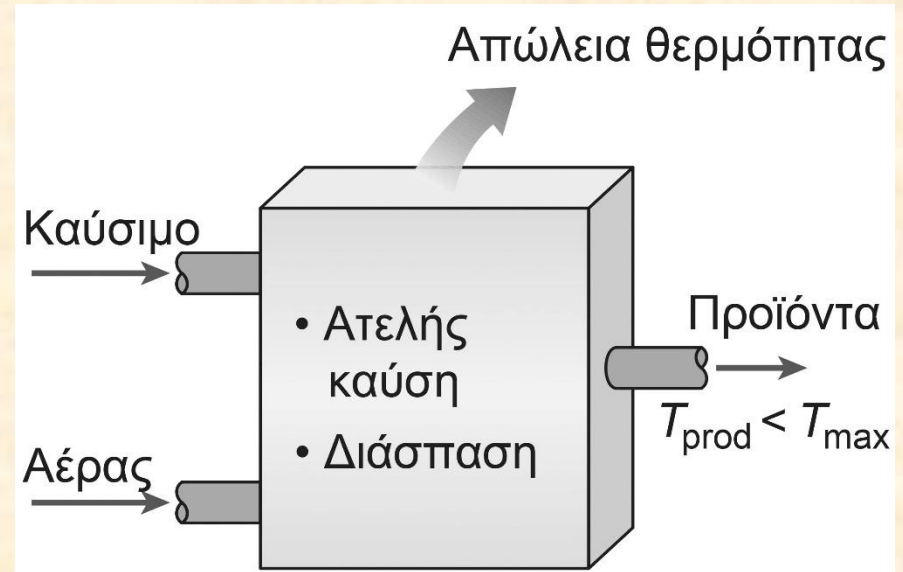


Η θερμοκρασία του θαλάμου καύσης μεγιστοποιείται, όταν η καύση είναι πλήρης και δεν υπάρχουν απώλειες θερμότητας προς το περιβάλλον.

Η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης ενός καυσίμου εξαρτάται από:

- (1) την κατάσταση των αντιδρώντων
- (2) το βαθμό ολοκλήρωσης της καύσης
- (3) την ποσότητα του αέρα

Για δεδομένο καύσιμο υπό δεδομένες συνθήκες που καίγεται με αέρα υπό δεδομένη κατάσταση, η αδιαβατική θερμοκρασία καύσης μεγιστοποιείται όταν η καύση είναι πλήρης κι η ποσότητα του αέρα είναι η θεωρητική.



Η μέγιστη θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε ένα θάλαμο καύσης είναι χαμηλότερη από τη θεωρητική θερμοκρασία αδιαβατικής φλόγας.

Μεταβολή εντροπίας αντιδρώντων συστημάτων

$$\underbrace{S_{in} - S_{out}}_{\text{Συνολική μεταφορά εντροπίας μέσω θερμότητας και μάζας}} + \underbrace{S_{gen}}_{\text{Παραγωγή εντροπίας}} = \underbrace{\Delta S_{system}}_{\text{Μεταβολή εντροπίας}}$$

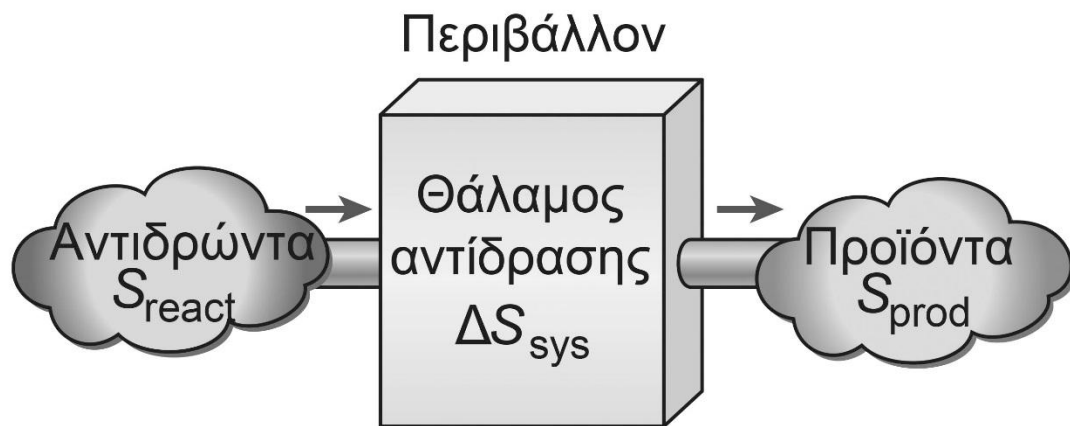
Ισοζύγιο εντροπίας για *κάθε* σύστημα (αντιδρώντων συστημάτων συμπεριλαμβανόμενων) που υφίσταται την οποιαδήποτε διεργασία.

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{gen} = S_{prod} - S_{react} \quad (\text{kJ/K})$$

Κλειστό ή σταθεροποιημένης ροής ανοιχτό σύστημα

$$S_{gen,adiabatic} = S_{prod} - S_{react} \geq 0$$

Για μια αδιαβατική διεργασία ($Q = 0$)



Μεταβολή εντροπίας λόγω χημικής αντίδρασης

$$\bar{s}(T,P) = \bar{s}^\circ(T,P_0) - R_u \ln \frac{P}{P_0}$$

Εντροπία ενός
συστατικού

$$P_0 = 1 \text{ atm}$$

P_i μερική πίεση

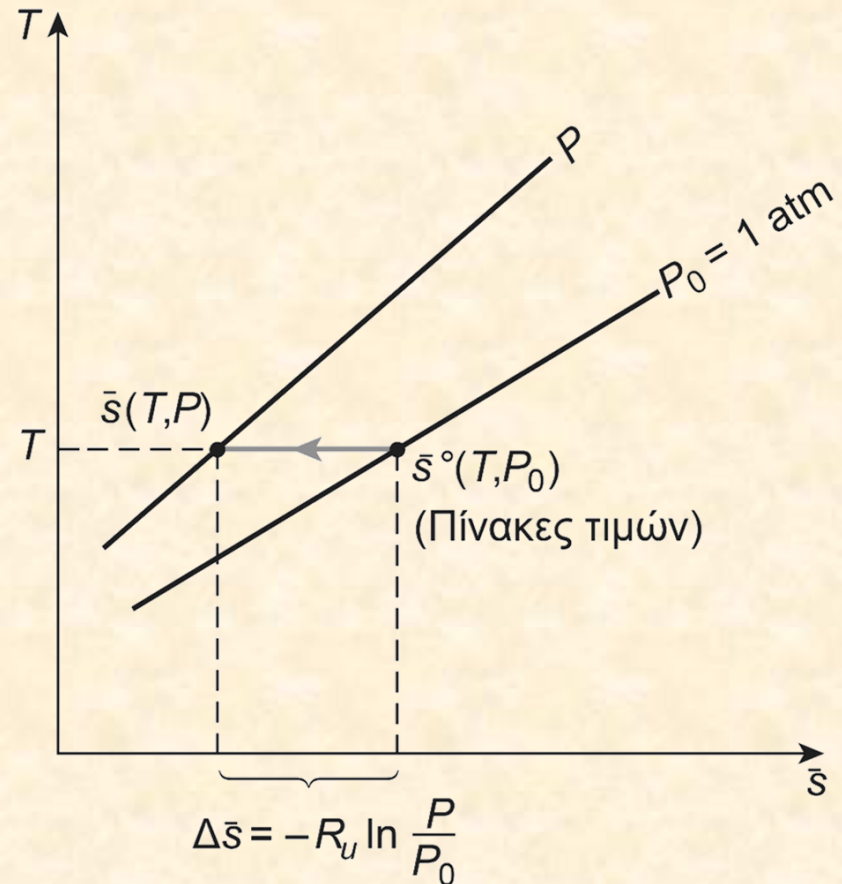
y_i γραμμομοριακό κλάσμα

P_m ολική πίεση του μείγματος.

$$\bar{s}_i(T,P_i) = \bar{s}_i^\circ(T,P_0) - R_u \ln \frac{y_i P_m}{P_0} \quad (\text{kJ/kmol} \cdot \text{K})$$

Όταν υπολογίζουμε την εντροπία ενός συστατικού σε μείγμα ιδανικών αερίων, θεωρούμε τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του συστατικού αυτού.

Οι τιμές απόλυτες εντροπίας που δίνονται σε πίνακες για διάφορα ιδανικά αέρια συναρτήσει της θερμοκρασίας είναι *υπό πίεση 1atm*. Οι τιμές της απόλυτης εντροπίας για διάφορα καύσιμα δίνονται στην Πίνακα A – 26 υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm.



Σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η απόλυτη εντροπία ενός ιδανικού αερίου σε πιέσεις διαφορετικές της 1atm μπορούν να προσδιοριστούν με αφαίρεση της ποσότητας $R_u \ln(P/P_0)$ από την τιμή των πινάκων για πίεση 1atm.

Ανάλυση αντιδρώντων συστημάτων βάσει του Δευτέρου Νόμου

$$X_{\text{destroyed}} = T_0 S_{\text{gen}} \quad (\text{kJ}) \quad \text{Καταστροφή της εξέργειας}$$

Το αντιστρεπτό έργο για μια διεργασία καύσης υπό σταθεροποιημένη ροή που περιλαμβάνει και μετάδοση θερμότητας μόνο με τα τοιχώματα υπό θερμοκρασία T_0 είναι:

$$W_{\text{rev}} = \sum N_r (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - T_0 \bar{s})_r - \sum N_p (\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - T_0 \bar{s})_p$$

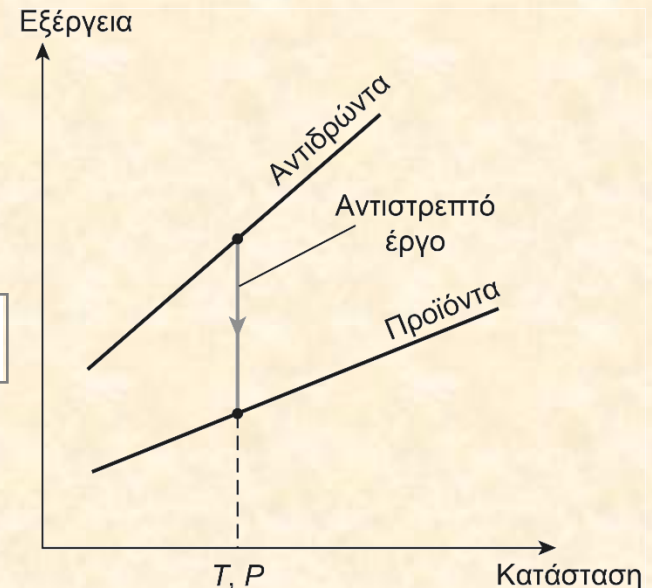
Όταν αμφότερα τα προϊόντα και τα αντιδρώντα είναι σε θερμοκρασία T_0 :

$$\bar{h} - T_0 \bar{s} = (\bar{h} - T_0 \bar{s})_{T_0} = \bar{g}_0 \quad \text{Συνάρτηση Gibbs}$$

$$W_{\text{rev}} = \sum N_r \bar{g}_{0,r} - \sum N_p \bar{g}_{0,p}$$

$$W_{\text{rev}} = \sum N_r (\bar{g}_f^\circ + \bar{g}_{T_0} - \bar{g}^\circ)_r - \sum N_p (\bar{g}_f^\circ + \bar{g}_{T_0} - \bar{g}^\circ)_p$$

Η διαφορά μεταξύ της εξέργειας των αντιδρώντων και των προϊόντων κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης είναι το αντιστρεπτό έργο που σχετίζεται με αυτή την αντίδραση.

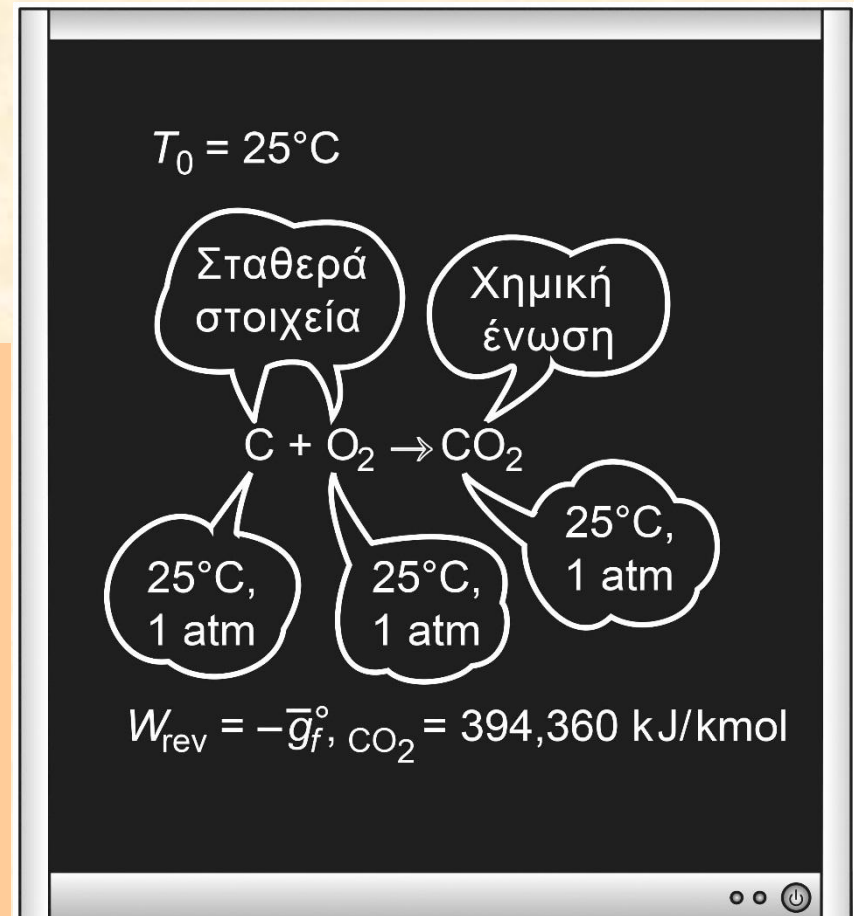


Για την ειδική περίπτωση:

$$T_{\text{react}} = T_{\text{prod}} = T_0 = 25^\circ\text{C}$$

$$W_{\text{rev}} = \sum N_r \bar{g}_{f,r}^\circ - \sum n_p \bar{g}_{f,p}^\circ \quad (\text{kJ})$$

Από την παραπάνω εξίσωση συμπεραίνουμε ότι η τιμή της $-\bar{g}_f^\circ$ (το αρνητικό της συνάρτησης Gibbs για σχηματισμό υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm) ενός συστατικού αναπαριστά το **αντιστρεπτό έργο** που σχετίζεται με το σχηματισμό αυτό του συστατικού από τα «σταθερά» στοιχεία του υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm σε περιβάλλον υπό θερμοκρασία 25°C και πίεση 1atm .



Περίληψη

- Καύσιμα & Καύση
- Θεωρητικές & πραγματικές διεργασίες καύσης
- Ενθαλπία σχηματισμού & ενθαλπία καύσης
- Ανάλυση αντιδρώντων συστημάτων βάσει του Πρώτου Νόμου
 - ✓ Συστήματα σταθεροποιημένης ροής
 - ✓ Κλειστά συστήματα
- Αδιαβατική θερμοκρασία καύσης
- Μεταβολή εντροπίας αντιδρώντων συστημάτων
- Ανάλυση αντιδρώντων συστημάτων βάσει του Δευτέρου Νόμου