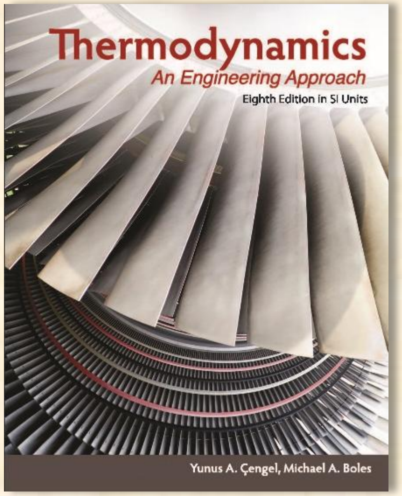


Θερμοδυναμική για Μηχανικούς
8^{η} έκδοση
Yunus A. Çengel, Michael A. Boles
Εκδόσεις Τζιόλα, 2015

Κεφάλαιο 13
Αέρια Μείγματα

Επιμέλεια διαφάνειας
Mehmet Kanoglu

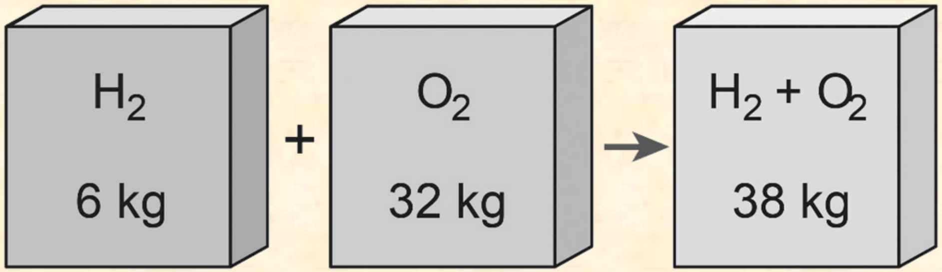
Επιμέλεια ελληνικής έκδοσης
Δημήτρης Τερτίπης

Στόχοι

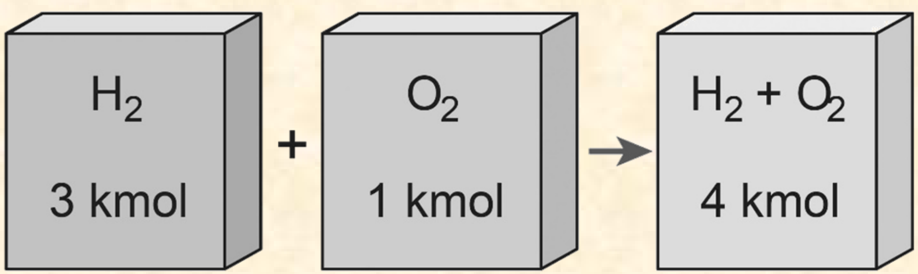
- Ανάπτυξη κανόνων για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των μειγμάτων που αποτελούνται από μη αντιδρώντα αέρια με γνώση της σύστασής τους και των ιδιοτήτων των συστατικών τους.
- Ορισμός των ποσοτήτων που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της σύστασης ενός μείγματος, π.χ. κλάσμα μάζας, γραμμομοριακό κλάσμα και κλάσμα όγκου.
- Εφαρμογή των κανόνων για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των μειγμάτων ιδανικών αερίων και των μειγμάτων πραγματικών αερίων.
- Πρόβλεψη της συμπεριφοράς *P*-*v*-*T* των αερίων μειγμάτων, βάσει του νόμου μερικών πιέσεων του Dalton και το νόμο των μερικών όγκων του Amagat.

Σύσταση αερίων μειγμάτων: κλάσματα μάζας & γραμμομοριακά κλάσματα

Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων ενός μείγματος, θα πρέπει να γνωρίζουμε τη *σύσταση* του μείγματος, καθώς επίσης και τις ιδιότητες κάθε συστατικού. Υπάρχουν δύο τρόποι για την ποσοτικοποίηση της σύστασης ενός μείγματος:



Η μάζα ενός μείγματος είναι ίση με το άθροισμα των μαζών των συστατικών του.



Το πλήθος των moles ενός μη αντιδρώντος μείγματος είναι ίσο με το άθροισμα του πλήθους των moles των συστατικών του.

Γραμμομοριακή ανάλυση: καθορισμός του πλήθους των moles κάθε συστατικού

Βαρυμετρική ανάλυση: καθορισμός της μάζας κάθε συστατικού

$$m_m = \sum_{i=1}^{k} m_i \qquad N_m = \sum_{i=1}^{k} N_i$$

$$\mathrm{mf}_i = \frac{m_i}{m_m}$$ Κλάσμα μάζας

$$y_i = \frac{N_i}{N_m}$$ Γραμμομοριακό κλάσμα

Μέση μοριακή μάζα:

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

$$m = NM$$

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \frac{m_m}{\sum m_i / M_i} = \frac{1}{\sum m_i / (m_m M_i)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} \frac{\mathrm{mf}_i}{M_i}}$$

Σταθερά αερίου:

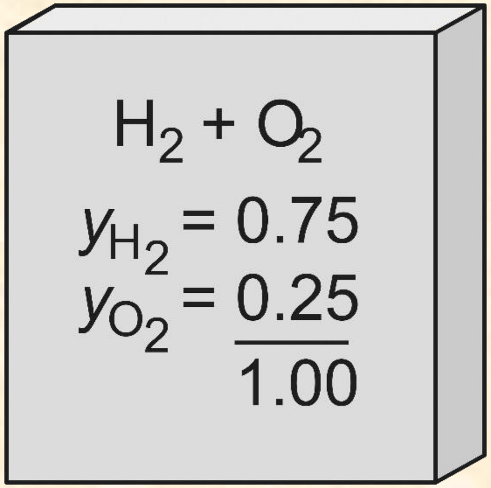
$$R_m = \frac{R_u}{M_m}$$

Σχέση γραμμομοριακών κλασμάτων και κλασμάτων μάζας:

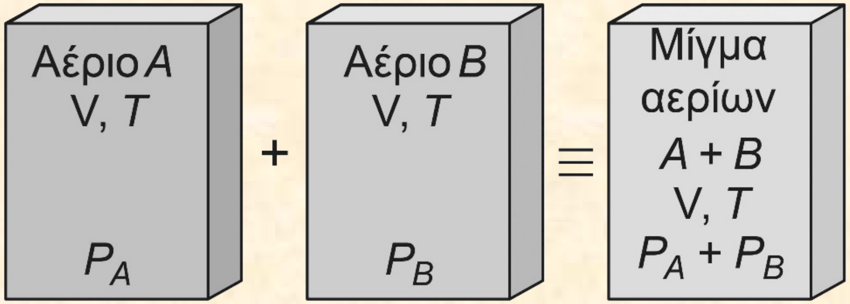
$$\mathrm{mf}_i = \frac{m_i}{m_m} = \frac{N_i M_i}{N_m M_m} = y_i \frac{M_i}{M_m}$$

Το άθροισμα των κλασμάτων μάζας & των γραμμομοριακών κλασμάτων είναι ίσο με 1.

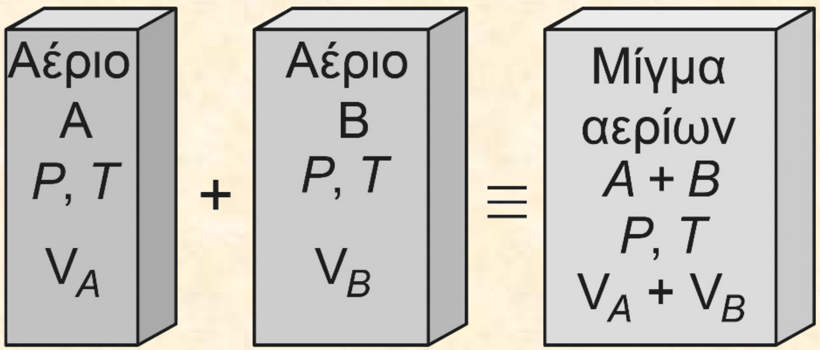
$$\sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i = 1 \;\; \text{και} \;\; \sum_{i=1}^{k} y_i = 1$$



Συμπεριφορά *P-v-T* των αερίων μειγμάτων: ιδανικά & πραγματικά αέρια



Εφαρμογή του νόμου μερικών πιέσεων του Dalton για μείγμα δύο ιδανικών αερίων.



Εφαρμογή του νόμου μερικών όγκων του Amagat για μείγμα δύο ιδανικών αερίων.

Η πρόβλεψη της συμπεριφοράς P-v-T των αερίων μειγμάτων βασίζεται σε δύο Νόμους:

Νόμος μερικών πιέσεων του Dalton: Η πίεση ενός αερίου μείγματος είναι ίση με το άθροισμα των πιέσεων που θα ασκούσε κάθε αέριο μόνο του, αν υπήρχε μόνο του στον όγκο και στη θερμοκρασία του μείγματος.

Νόμος μερικών όγκων του Amagat: Ο όγκος ενός αερίου μείγματος είναι ίσο με το άθροισμα των όγκων που θα καταλάμβανε κάθε συστατικό, αν υπήρχε μόνο του στη θερμοκρασία και στην πίεση του μείγματος.

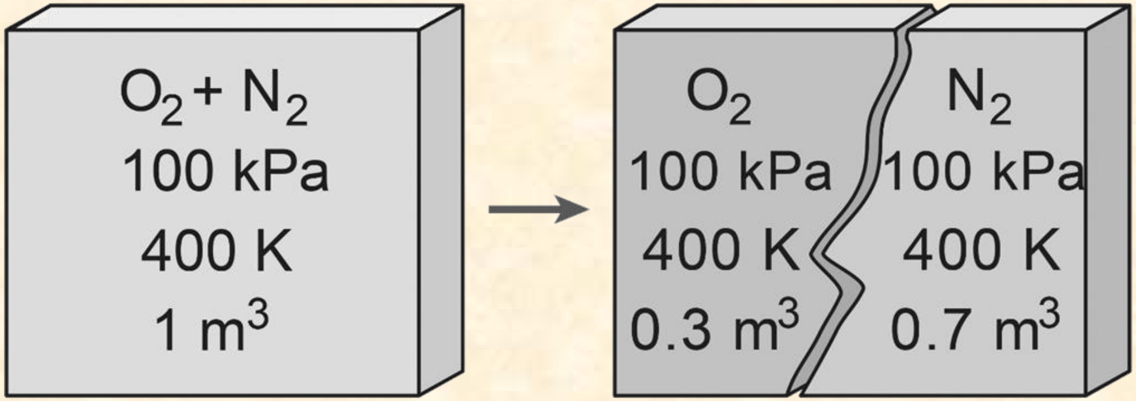
Νόμος του Dalton: $P_m = \sum_{i=1}^{k} P_i(T_m, V_m)$

Νόμος του Amagat: $V_m = \sum_{i=1}^{k} V_i(T_m, P_m)$

Ισχύουν ακριβώς σε μείγματα ιδανικών αερίων και προσεγγιστικά σε μείγματα πραγματικών αερίων

P_i πίεση συστατικού	V_i όγκους συστατικού
P_i/P_m κλάσμα πίεσης	V_i/V_m κλάσμα όγκου

Για ιδανικά αέρια οι νόμοι των, Dalton και Amagat είναι ταυτόσημοι και δίνουν ίδια αποτελέσματα.



Ο όγκος που θα καταλάμβανε ένα αέριο συστατικό του μείγματος αν βρισκόταν μόνο του στην πίεση και τη θερμοκρασία του μείγματος ονομάζεται όγκος συστατικού (στα ιδανικά αέρια, αυτός ο όγκος ισούνται με το μερικό όγκο)

Μείγματα ιδανικών αερίων

$$\frac{P_i(T_m, V_m)}{P_m} = \frac{N_i R_u T_m / V_m}{N_m R_u T_m / V_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

$$\frac{V_i(T_m, P_m)}{V_m} = \frac{N_i R_u T_m / P_m}{N_m R_u T_m / P_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

$$\rightarrow \quad \frac{P_i}{P_m} = \frac{V_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

Αυτή η εξίσωση ισχύει μόνο για μείγματα ιδανικών αερίων, καθώς εξήχθη θεωρώντας συμπεριφορά ιδανικού αερίου για το όλο μείγμα και για κάθε συστατικό του.

Η ποσότητα $y_i P_m$ καλείται **μερική πίεση** (κι είναι ίση με την *πίεση συστατικού* στην περίπτωση ιδανικών αερίων) κι η ποσότητα $y_i V_m$ καλείται **μερικός όγκος** (κι είναι ίσος με τον *όγκο συστατικού* στην περίπτωση ιδανικών αερίων).

Σημειώστε ότι σε ένα μείγμα ιδανικών αερίων, το γραμμομοριακό κλάσμα, το κλάσμα πίεσης και το κλάσμα όγκου κάθε συστατικού ταυτίζονται.

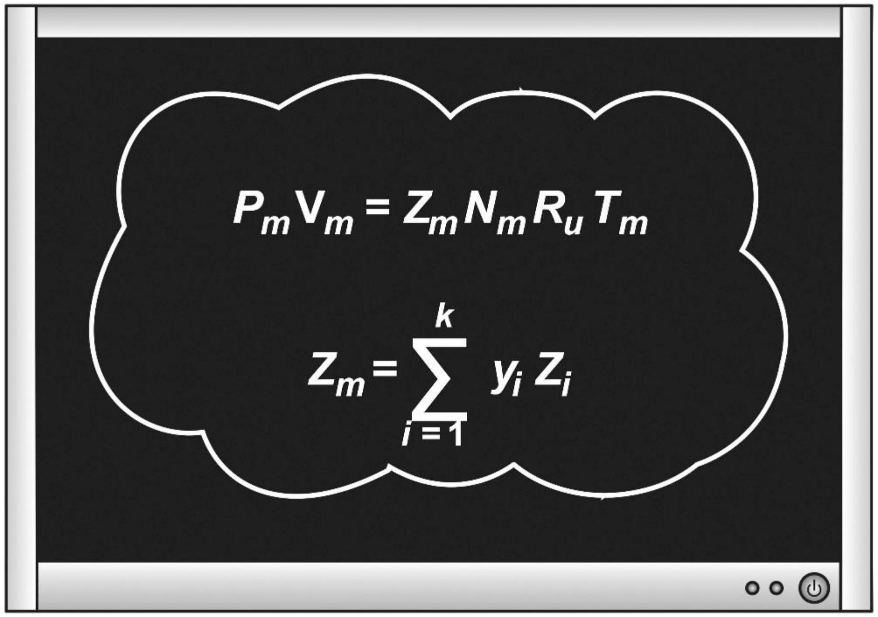
Η σύσταση ενός μείγματος ιδανικών αερίων (π.χ. των καυσαερίων που εξέρχονται από έναν θάλαμο καύσης) συνήθως υπολογίζεται με ογκομετρική ανάλυση (ανάλυση Orsat).

Μείγματα πραγματικών αερίων

Παράγοντας συμπιεστότητας

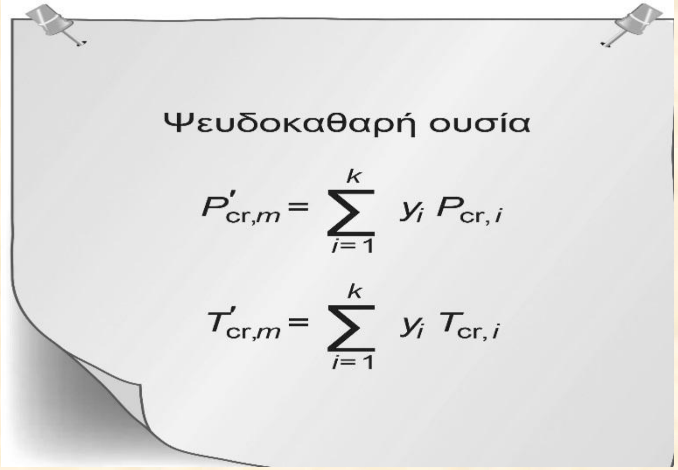
$$PV = ZNR_uT \qquad Z_m = \sum_{i=1}^{k} y_i Z_i$$

Ο Z_i υπολογίζεται είτε υπό T_m και V_m (Νόμος του Dalton) είτε υπό T_m και P_m (Νόμος του Amagat) για κάθε ξεχωριστό αέριο. Η χρήση του του Νόμου του Dalton δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα



Ένας τρόπος πρόβλεψης της συμπεριφοράς P-v-T ενός μείγματος πραγματικών αερίων αφορά στη χρήση του παράγοντα συμπιεστότητας

Κανόνας του Kay



Ένας άλλος τρόπος πρόβλεψης της συμπεριφοράς P-v-T ενός μείγματος πραγματικών αερίων είναι να το θεωρήσουμε ως μια ψευδοκαθαρή ουσία με κρίσιμες ιδιότητες $P'_{cr,m}$ και $T'_{cr,m}$.

Ο Z_m υπολογίζεται βάσει αυτών των ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων.

Το αποτέλεσμα του κανόνα του Kay προσφέρει ακρίβεια της τάξης του 10% σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών.

Ιδιότητες των αερίων μειγμάτων: Ιδανικά & Πραγματικά αέρια

Εκτατικές ιδιότητες ενός αέριου μείγματος

$$U_m = \sum_{i=1}^{k} U_i = \sum_{i=1}^{k} m_i u_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{u}_i \qquad \text{(kJ)}$$

$$H_m = \sum_{i=1}^{k} H_i = \sum_{i=1}^{k} m_i h_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{h}_i \qquad \text{(kJ)}$$

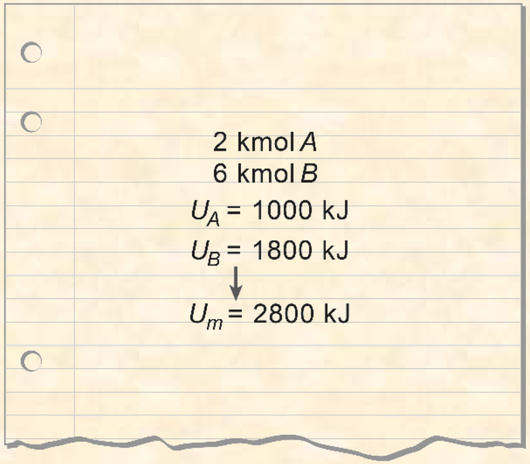
$$S_m = \sum_{i=1}^{k} S_i = \sum_{i=1}^{k} m_i s_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{s}_i \qquad \text{(kJ/K)}$$

Μεταβολή των ιδιοτήτων ενός αερίου μείγματος

$$\Delta U_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta U_i = \sum_{i=1}^{k} m_i \, \Delta u_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \, \Delta \bar{u}_i \qquad \text{(kJ)}$$

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta H_i = \sum_{i=1}^{k} m_i \, \Delta h_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \, \Delta \bar{h}_i \qquad \text{(kJ)}$$

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta S_i = \sum_{i=1}^{k} m_i \, \Delta s_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \, \Delta \bar{s}_i \qquad \text{(kJ/K)}$$



Οι εκτατικές ιδιότητες ενός μείγματος υπολογίζονται απλώς προσθέτοντας τις ιδιότητες των συστατικών.

Ειδικές εκτατικές ιδιότητες ενός αερίου μείγματος

$$u_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i u_i \quad (\mathrm{kJ/kg}) \qquad \bar{u}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{u}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol})$$

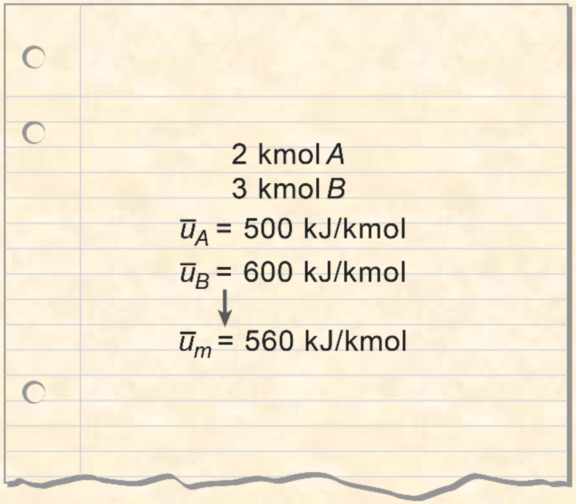
$$h_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i h_i \quad (\mathrm{kJ/kg}) \qquad \bar{h}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{h}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol})$$

$$s_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i s_i \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \bar{s}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{s}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$$

$$c_{v,m} = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i c_{v,i} \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \bar{c}_{v,m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{c}_{v,i} \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$$

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{mf}_i c_{p,i} \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \bar{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{c}_{p,i} \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K})$$

Οι σχέσεις είναι ακριβείς για μείγματα ιδανικών αερίων και προσεγγιστική για μείγματα πραγματικών αερίων.



Οι εντατικές ιδιότητες ενός μείγματος υπολογίζονται ως σταθμισμένος μέσος των επιμέρους ιδιοτήτων.

Μείγματα ιδανικών αερίων

Νόμος των Gibbs – Dalton: με προσέγγιση ιδανικών αερίων, οι ιδιότητες ενός αερίου δεν επηρεάζονται από την παρουσία άλλων αερίων και κάθε αέριο συστατικό συμπεριφέρεται σαν να ήταν μόνο του υπό τη θερμοκρασία και τον όγκο του μείγματος.

Επίσης, τα h, u, c_v και c_p ενός ιδανικού αερίου εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία κι είναι ανεξάρτητα από την πίεση ή τον όγκο ενός μείγματος ιδανικών αερίων.

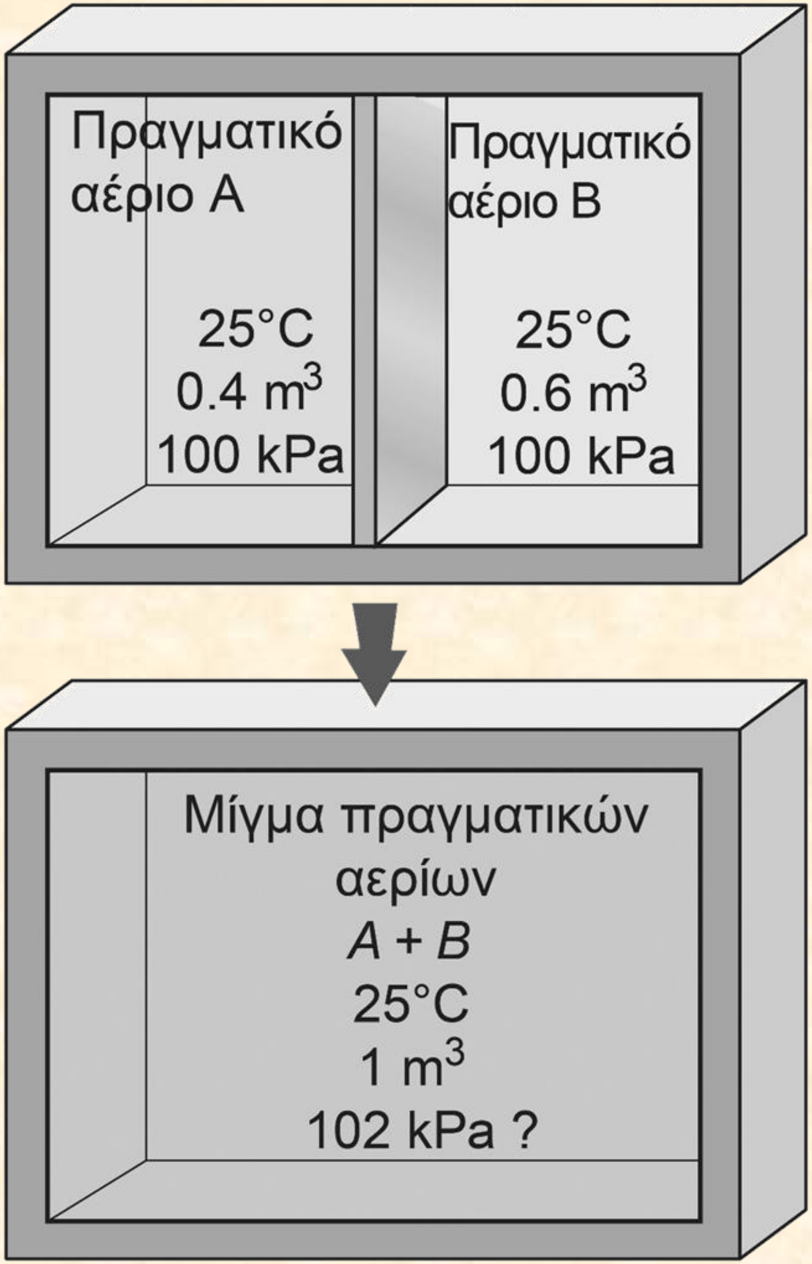
Για την εκτίμηση της μεταβολής της εντροπίας ενός μείγματος ιδανικών αερίων, χρησιμοποιούνται οι μερικές πιέσεις (κι όχι η πίεση του μείγματος)

$$\Delta s_i = s_{i,2}^\circ - s_{i,1}^\circ - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \cong c_{p,i} \ln \frac{T_{i,2}}{T_{i,1}} - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}}$$

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_{i,2}^\circ - \bar{s}_{i,1}^\circ - R_u \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \cong \bar{c}_{p,i} \ln \frac{T_{i,2}}{T_{i,1}} - R_u \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}}$$

$$P_{i,2} = y_{i,2} P_{m,2} \quad P_{i,1} = y_{i,1} P_{m,1}$$

Μείγματα πραγματικών αερίων



Η πρόβλεψη της συμπεριφοράς των μειγμάτων μη ιδανικών αερίων είναι δύσκολη, λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων των διαφορετικών αερίων.

Σχέση *Tds* για μείγμα αερίων

$$dh_m = T_m\, ds_m + v_m\, dP_m$$

$$d\left(\sum \mathrm{mf}_i h_i\right) = T_m\, d\left(\sum \mathrm{mf}_i\, s_i\right) + \left(\sum \mathrm{mf}_i\, v_i\right) dP_m$$

$$\sum \mathrm{mf}_i (dh_i - T_m\, ds_i - v_i\, dP_m) = 0$$

$$dh_i = T_m\, ds_i + v_i\, dP_m$$

Αυτή η εξίσωση προϋποθέτει ότι οι σχέσεις γενικευμένων ιδιοτήτων κι οι χάρτες για τα πραγματικά αέρια, που καταστρώθηκαν στο Κεφάλαιο 12 μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν και για συστατικά μειγμάτων πραγματικών αερίων, όμως τα T_R και P_R κάθε συστατικού θα πρέπει να επανυπολογιστούν βάσει των T_m και P_m.

Αν τα V_m και T_m είναι καθορισμένα αντί των P_m και T_m, τότε η P_m υπολογίζεται βάσει του νόμου του Dalton.

Μια άλλη προσέγγιση είναι να θεωρήσουμε το μείγμα ως μια ψευδοκαθαρή ουσία που έχει ψευδοκρίσιμες ιδιότητες, που υπολογίζονται βάσει των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών αερίων χρήσει του κανόνα του Kay.

Περίληψη

- Σύσταση αερίων μειγμάτων: κλάσματα μάζας και γραμμομοριακά κλάσματα
- Συμπεριφορά *P-v-T* αερίων μειγμάτων
  - ✓ Μείγματα ιδανικών αερίων
  - ✓ Μείγματα πραγματικών αερίων
- Ιδιότητες των αερίων μειγμάτων
  - ✓ Μείγματα ιδανικών αερίων
  - ✓ Μείγματα πραγματικών αερίων