

ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΩΝ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
“ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΥΣΗΣ”

Υπεύθυνος καθηγητής :  
Κων/νος Μαυρίδης

FLAMMABLE

Σπουδαστές :  
Ζαρμακούπης Παναγιώτης  
Νανούρης Γιώργης

ΠΑΤΡΑ 2006

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>Σελ.</b>
Ø Γνώσεις που απαιτούνται για την αντιμετώπιση και μοντελοποίηση της καύσης	5
Ø Στόχοι της μοντελοποίησης της καύσης	5
Ø Εφαρμογές της μοντελοποίησης της καύσης	6
Ø Ταξινόμηση των προβλημάτων καύσης	7
Ø Εξισώσεις που διέπουν τις διεργασίες καύσης	8
Ø Μερικές υποθέσεις που συχνά (αλλά όχι απαραίτητα) γίνονται στη μοντελοποίηση της καύσης	9

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΥΡΒΩΔΩΝ ΡΟΩΝ ΚΑΥΣΗΣ

1.1 Μοντελοποίηση τυρβώδους καύσης	10
1.2 Η διαδικασία της καύσης και η δομή της φλόγας	11
1.3 Χημικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν	12
1.4 Φλόγες διάχυσης – πλήρης και μερική ισορροπία	13
1.5 Εξισώσεις που διέπουν τη μεταφορά της τυρβώδους καύσης	24
1.6 Θερμοδυναμικό μοντέλο	25
1.7 Μοντελοποίηση της τυρβώδους καύσης στις φλόγες διάχυσης μέσω χρήσης ΣΠΠ	26
1.7.1 Συνάρτηση $\beta$ – ΣΠΠ ( $\beta$ – PDF)	26
1.7.2 Διδιάστατη εκθετική ΣΠΠ (PDF)	27

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2**  
**ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ**  
**ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ**

<b>2.1</b>	<b>Θερμοδυναμική και θερμοχημεία της καύσης</b>	<b>29</b>
<b>2.2</b>	<b>Διατήρηση ενέργειας σε διεργασίες με χημικές αντιδράσεις</b>	<b>32</b>
	<b>α) Ενθαλπία (Ενέργεια – Θερμότητα) σχηματισμού</b>	<b>33</b>
	<b>β) Ενθαλπία (Ενέργεια) Αντίδρασης</b>	<b>35</b>
	<b>γ) Θερμογόνος δύναμη καυσίμου</b>	<b>38</b>
<b>2.3</b>	<b>Θερμοκρασία της φλόγας</b>	<b>39</b>
<b>2.4</b>	<b>Καύσιμα</b>	<b>41</b>
<b>2.5</b>	<b>Στοιχειομετρία και σύνθεση καυσαερίων</b>	<b>45</b>
<b>2.6</b>	<b>Υγρά και μίγματα αερίου – ατμών – υγρού</b>	<b>47</b>
<b>2.7</b>	<b>Χημική κινητική και ισορροπία, ο νόμος δράσης των μαζών και οι σταθερές ισορροπίας</b>	<b>52</b>
<b>2.8</b>	<b>Τρόποι καθορισμού και περιγραφής των κλασμάτων μάζας των αντιδρώντων</b>	<b>56</b>

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3**  
**ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ**

<b>3.1</b>	<b>Νόμοι των χημικών αντιδράσεων</b>	<b>61</b>
<b>3.2</b>	<b>Ο νόμος του Arrhenious</b>	<b>62</b>
<b>3.3</b>	<b>Ρυθμοί χημικών αντιδράσεων</b>	<b>66</b>

<b>3.4 Χημικές αντιδράσεις ενός βήματος και διαφόρων τάξεων</b>	<b>66</b>
<b>3.5 Κλιμακωτές αντιδράσεις ή αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων (mutli - step reactions)</b>	<b>67</b>
<b>3.5.α Προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης ( steady – state)</b>	<b>69</b>
<b>3.5.β Προσέγγιση της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium)</b>	<b>70</b>
<b>3.5.γ Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών (global or semiglobal) αντιδράσεων</b>	<b>71</b>
<b>3.6 Τύποι κλιμακωτών χημικών αντιδράσεων</b>	<b>72</b>
<b>3.6.α Διαδοχικές και ανταγωνιστικές αντιδράσεις</b>	<b>72</b>
<b>3.6.β Αλυσωτές αντιδράσεις</b>	<b>73</b>
<b>3.6.β.1 Αντιδράσεις ευθείας αλυσίδας (σύστημα υδρογόνου – αλογόνου)</b>	<b>74</b>
<b>3.6.β.2 Διακλαδούμενες αντιδράσεις ή εκρήξεις (explosions)</b>	<b>76</b>
<b>3.6.β.3 Αναχαιτιστές ή αναστολείς φλόγας (flame inhibitors)</b>	<b>79</b>

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4**

### **ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ**

#### **ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ**

<b>4.1 Ορισμός συγκεντρώσεων, ταχυτήτων και ροών μάζας</b>	<b>80</b>
<b>4.2 Ο νόμος διάχυσης του Fick</b>	<b>81</b>

<b>4.3 Η εξίσωση της συνέχειας</b>	<b>83</b>
<b>4.4 Εξισώσεις διατήρησης της ορμής και της ενέργειας</b>	<b>87</b>
<b>4.4.α Εξισώσεις διατήρησης της ορμής</b>	<b>87</b>
<b>4.4.β Εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας</b>	<b>93</b>
<b>4.5 Επίλυση ενός πολυσυστατικού συστήματος</b>	<b>95</b>
<b>4.6 Ο μετασχηματισμός SHVAB ZEL'DOVICH</b>	<b>96</b>
<b>5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>100</b>

## **ΓΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΑΠΑΙΤΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΤΙΜΕΤΩΠΙΣΗ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

- Θερμοδυναμική
- Χημική κινητική
- Μηχανική των ρευστών
- Μετάδοση θερμότητας και μάζας
- Τύρβη
- Επιστήμη των υλικών

Η θεωρητική διατύπωση και λύση των προβλημάτων καύσης απαιτεί τη χρήση :

- Μαθηματικών
- Αριθμητικών μεθόδων

Η αναγκαία πιστοποίηση και αξιολόγηση των θεωρητικών υπολογισμών μέσω της σύγκρισης με αξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα επίσης προϋποθέτει :

- Σχεδιασμό πειραματικών διατάξεων για έρευνα θεμάτων καύσης
- Όργανα και μεθόδους λήψης δεδομένων
- Ανάλυση και συσχέτισμό των δεδομένων

### **ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

- Η προσομοίωση των διεργασιών καύσης και η ανάπτυξη υπολογιστικών δυνατοτήτων για τη μελέτη της συμπεριφοράς συστημάτων καύσης κάτω από διαφορετικές συνθήκες
- Η κατανόηση και ερμηνεία των φαινομένων της καύσης

- Η αντικατάσταση δύσκολων ή πολυέξοδων πειραμάτων καύσης
- Η προσφορά πληροφοριών και η καθοδήγηση στον σχεδιασμό πειραμάτων καύσης
- Η διερεύνηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στις διεργασίες καύσης μέσω διεξαγωγής παραμετρικών σπουδών

## **ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

- Στην παραγωγή ενέργειας
  - Καύση άνθρακα σε σταθμούς παραγωγής
  - Καύση υγρών καυσίμων σε Μ.Ε.Κ.
  - Καύση φυσικού αερίου
  - Καύση στερεών καυσίμων σε πυραυλοκινητήρες
- Στη βιομηχανική παραγωγή όπως παραγωγή χάλυβα, γυαλιού, κεραμικών, τσιμέντου, πλαστικών στα διυλιστήρια κ.τ.λ
- Πρόληψη πυρκαγιών και πυρασφάλεια
- Θέρμανση σπιτιών και βιομηχανιών
- Έλεγχος επιπτώσεων της καύσης στο περιβάλλον όπως π.χ.
  - Σχηματισμό ρυπαντών όπως  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}$
  - Σχηματισμό σωματιδίων άνθρακα, καπνού
  - Μέθοδοι ελέγχου σύνθεσης και θερμοκρασίας των ρύπων που εκπέμπονται από τις μηχανές

## **ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΚΑΥΣΗΣ**

Η ταξινόμηση γίνεται με βάση τη χρονική και χωρική εξάρτηση των μεταβλητών, της αρχικής κατάστασης των αντιδράσεων, των συνθηκών της ροής, τη φάση των αντιδράσεων, την τοπολογία της αντίδρασης, το ρυθμό της αντίδρασης, τη φυσική ή εξαναγκασμένη μεταφορά θερμότητας, το βαθμό συμπίεστικότητας της ροής και την ταχύτητα του κύματος καύσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται διάφορες ταξινομήσεις των προβλημάτων της καύσης :

### ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ

<u>Συνθήκη της καύσης</u>	διάχυσης)
Χρονική εξάρτηση	
Χωρική εξάρτηση	Στρωτή, τυρβώδης
Κατάσταση ανάμιξης των αρχικών αντιδρώντων	Μono-, πολύ-φασικό Ομοιογενή, ετερογενή Χημική ισορροπία (equilibrium)
Συνθήκες ροής	Πεπερασμένος ρυθμός αντίδρασης
Φάσεις των αντιδρώντων	- Χημική κινητική
Τοπολογία των αντιδρώντων	Φυσική – εξαναγκασμένη
Ρυθμός αντίδρασης	Ασυμπιεστο–Συμπιεστό Υποηχητική(deflagration) Υπερηχητική (detonation)
Κατάσταση μετάδοσης θερμότητας	
Επίδραση συμπίεστικότητας	
Ταχύτητα του κύματος καύσης	

#### Ταξινόμηση

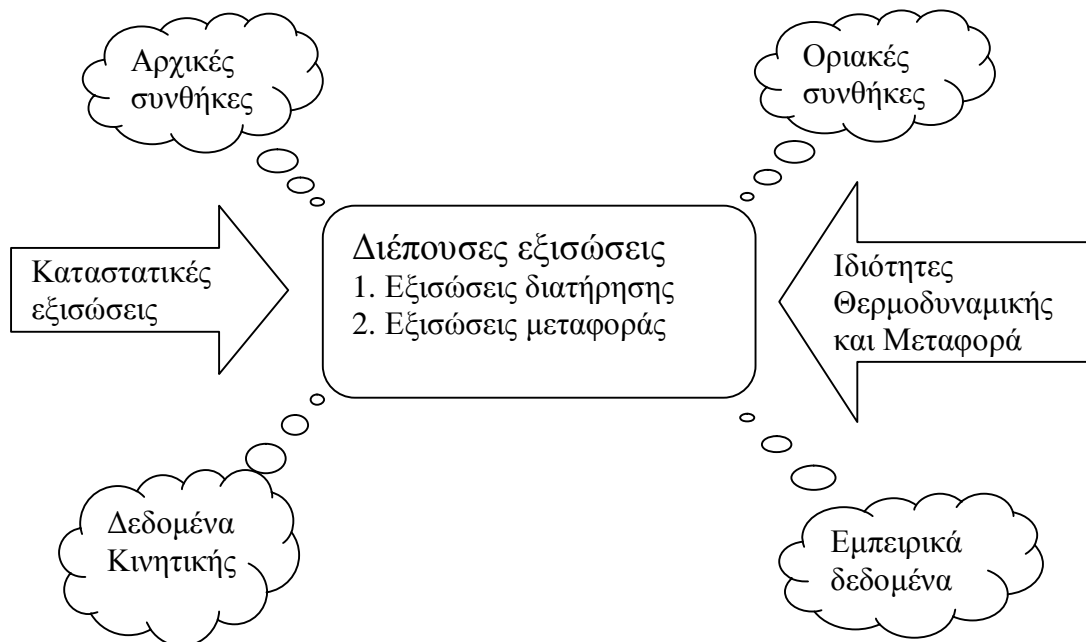
Μόνιμη, μη μόνιμη

Μono-, Δι-, Τρι-διάστατο

Μη προαναμεμιγμένο (φλόγα



Το παρακάτω σχήμα δείχνει τα απαραίτητα στοιχεία για τη διαμόρφωση ενός θεωρητικού μοντέλου.



Συνιστώσες ενός θεωρητικού μοντέλου

## **ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΙΕΠΟΥΝ ΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΥΣΗΣ**

### Εξισώσεις Διατήρησης

- ✓ Μάζας (συνέχειας)
- ✓ Μοριακών (ή ατομικών) συστατικών
- ✓ Ορμής
- ✓ Ενέργειας
- ✓ Γωνιακής ορμής

### Εξισώσεις Μεταφοράς

Αυτές οι εξισώσεις συνήθως απαιτούνται για τυρβώδη προβλήματα καύσης και μερικές από αυτές φαίνονται παρακάτω.

- ✓ Τυρβώδους κινητικής ενέργειας
- ✓ Τυρβώδους σκεδασμού της τυρβώδους κινητικής ενέργειας
- ✓ Τυρβωδών τάσεων Reynolds
- ✓ Συνάρτηση πυκνότητας – πιθανότητας
- ✓ Ροπών όπως οι τυρβώδεις ροές μάζας  $\overline{u_i'Y_i'}$  ,  $\overline{Y_i'^2}$

**ΜΕΡΙΚΕΣ ΥΠΟΘΕΣΕΙΣ ΠΟΥ ΣΥΧΝΑ (ΑΛΛΑ ΟΧΙ  
ΑΠΑΡΑΙΤΗΤΑ) ΓΙΝΟΝΤΑΙ  
ΣΤΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΥΣΗΣ**

- ✓ Το ρευστό που αντιδρά είναι συνεχές
- ✓ Απειροστά γρήγορη χημεία
- ✓ Μια απλού βήματος, πρόσθιας φοράς, αντίδραση
- ✓ Ιδανικό αέριο
- ✓ Οι αριθμοί Lewis, Schmidt και Prandtl είναι ίσοι με 1
- ✓ Ίσες διαχυτότητες μάζας για όλα τα συστατικά
- ✓ Ο νόμος διάχυσης του Fick
- ✓ Σταθερές θερμοχωρητικότητες της αέριας φάσης
- ✓ Οι αντιδρώσες στερεές επιφάνειες είναι ομοιογενείς
- ✓ Ομοιόμορφη ταχύτητα για χαμηλής ταχύτητας καύση
- ✓ Οι επιδράσεις Dufour και Soret είναι αμελητέες
- ✓ Το ολικό ιξώδες (Stokes) είναι αμελητέο
- ✓ Η παραγόμενη τύρβη από την καύση είναι αμελητέα

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΥΡΒΩΔΩΝ ΡΟΩΝ ΜΕ ΚΑΥΣΗ

### 1.1 Μοντελοποίηση τυρβώδους καύσης

Στη μοντελοποίηση της τυρβώδους καύσης περιλαμβάνεται η προσομοίωση δυο επιδράσεων οι οποίες είναι σημαντικές στις χημικώς αντιδρώσες ροές υψηλής ταχύτητας. Η πρώτη επίδραση είναι η τυρβώδης ενώ η δεύτερη αλληλοσυνδέεται με την πρώτη και είναι η επίδραση του ρυθμού χημικής αντίδρασης η οποία είναι παρούσα στις ροές που συνοδεύονται από καύση.

Οι Libby και Williams περιέγραψαν τον τρόπο με τον οποίο η παρουσία των διακυμάνσεων εισάγει επιπρόσθετους όρους στην έκφραση του μέσου ρυθμού αντίδρασης με συνέπεια το πρόβλημα της αντίδρασης να γίνεται πιο πολύπλοκο οπότε και αυξάνεται ο αριθμός των εξισώσεων μεταφοράς και δυσκολεύοντας το πρόβλημα της μοντελοποίησης. Για τη λύση αυτού του πολύπλοκου προβλήματος χρησιμοποιείται μια Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανότητας (ΣΠΠ) για τη λήψη του μέσου ρυθμού αντίδρασης.

Για τον υπολογισμό της ΣΠΠ υπάρχουν δυο εναλλακτικές δυνατότητες. Η πρώτη, παραγωγή και λύση μιας εξίσωσης μεταφοράς για την εκτίμησή της, προσφέρει μια αξιόπιστη λύση στο πρόβλημα αλληλεπίδρασης τύρβης / χημείας επειδή στην εξίσωση μεταφοράς της ΣΠΠ ο ρυθμός αντίδρασης εμφανίζεται σε μια μορφή που μπορεί να επιλυθεί εύκολα και δε χρειάζεται επιπλέον μοντελοποίηση, όπως κάποιοι άλλοι όροι οι οποίοι εμφανίζονται στην εξίσωση μεταφοράς και έχουν σχέση με μοριακές διαδικασίες.

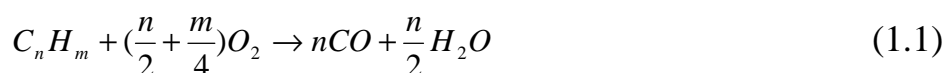
Η δεύτερη προσέγγιση, η εκ των προτέρων παραδοχή μιας καθορισμένης στατιστικής μορφής της ΣΠΠ, δεν είναι τόσο κατάλληλη

γιατί δεν έχει όρια και επειδή οι θερμοχημικές μεταβλητές περιορίζονται και οι αντιδρώσες ροές διαφέρουν κατά πολύ από την Γκαουσιανή κατανομή.

## 1.2 Η διαδικασία της καύσης και η δομή της φλόγας

Κύριο χαρακτηριστικό της διαδικασίας καύσης των υδρογονανθράκων είναι η παραγωγή μεγάλης ποικιλίας ρύπων. Κυριότερος ρύπος είναι το CO που συγκεντρώνεται στη χαμηλότερη ατμόσφαιρα και παράγεται κατ' εξοχήν από ανθρώπινες δραστηριότητες. Δεν είναι δυνατόν να αποφευχθεί ο σχηματισμός του γιατί σχηματίζεται ως ενδιάμεσο στοιχείο κατά την οξείδωση των καυσίμων που περιέχουν άνθρακα αλλά το μόνο που μπορούμε να κάνουμε είναι να το μετασχηματίσουμε πλήρως σε CO<sub>2</sub>.

Το CO σχηματίζεται από τον άνθρακα που περιέχεται στο καύσιμο και από το οξυγόνο του μέσου οξείδωσης σύμφωνα με τη σχέση :



ενώ η αντίδραση του CO σε CO<sub>2</sub> οφείλεται στο παρακάτω στοιχειώδες βήμα :



Για τον πλήρη μετασχηματισμό του καυσίμου σε H<sub>2</sub>O και σε CO<sub>2</sub> απαιτείται περίσσεια οξυγόνου ώστε το CO να μετατραπεί σε CO<sub>2</sub> ώστε το σύστημα να έχει το χρόνο που χρειάζεται για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Αυτό σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δεν μπορούμε να έχουμε πλήρη καύση των υδρογονανθράκων λόγω της πολυπλοκότητας των μηχανισμών σχηματισμού τους, οδηγούν στη μόλυνση του περιβάλλοντος.

Οι αντιδράσεις καύσης είναι ισχυρά εξώθερμες και παράγουν τύρβη. Από αυτό συμπεραίνουμε ότι απαιτείται προσεκτική μοντελοποίηση για τις αλληλεπιδράσεις τύρβης / χημείας και καύσης / τύρβης.

### **1.3 Χημικά μοντέλα που χρησιμοποιούνται**

Για να ξεπεράσουμε τη δυσκολία του προβλήματος της μοντελοποίησης των πολυβηματικών χημικών αντιδράσεων στην τυρβώδη καύση χρησιμοποιούμε πολυδιάστατες ΣΠΠ και για την περιγραφή της χημείας κάνουμε χρήση συνολικών αντιδράσεων.

Επίσης στα προβλήματα μοντελοποίησης καύσης ενός και δυο βημάτων χρησιμοποιούνται σφαιρικοί μηχανισμοί, όταν απαιτείται σαφής περιγραφή της απελευθέρωσης θερμότητας και της ταχύτητας μετάδοσης του μετώπου φλόγας.

Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος υπολογισμού του ρυθμού αντίδρασης ενός βήματος το κύριο μειονέκτημα είναι η υπερεκτίμηση της θερμοκρασίας και η αδυναμία πρόγνωσης σχηματισμού ενδιάμεσων και δευτερεύοντων συστατικών .

Με την αντίδραση δύο βημάτων έχουμε βελτίωση χωρίς χρήση λεπτομερειών χημικής κινητικής. Από τη δομή των προαναμεμειγμένων φλογών διακρίνονται τρία μέρη χημικής αντίδρασης. Αρχική πυρόλυση υδρογοναθράκων, ταχεία κατανάλωση του καυσίμου και του οξυγόνου και αργές αντιδράσεις των ενδιάμεσων στοιχείων προς δημιουργία τελικών προϊόντων. Οι αντιδράσεις πυρόλυσης των υδρογοναθράκων εξαρτώνται από την χημική σύνθεση του υδρογονάνθρακα και τις φυσικές συνθήκες της φλόγας. Οι καταναλώσεις του καυσίμου είναι πολύ γρήγορες και θεωρούνται σαν το πρώτο βήμα της χημικής διαδικασίας,

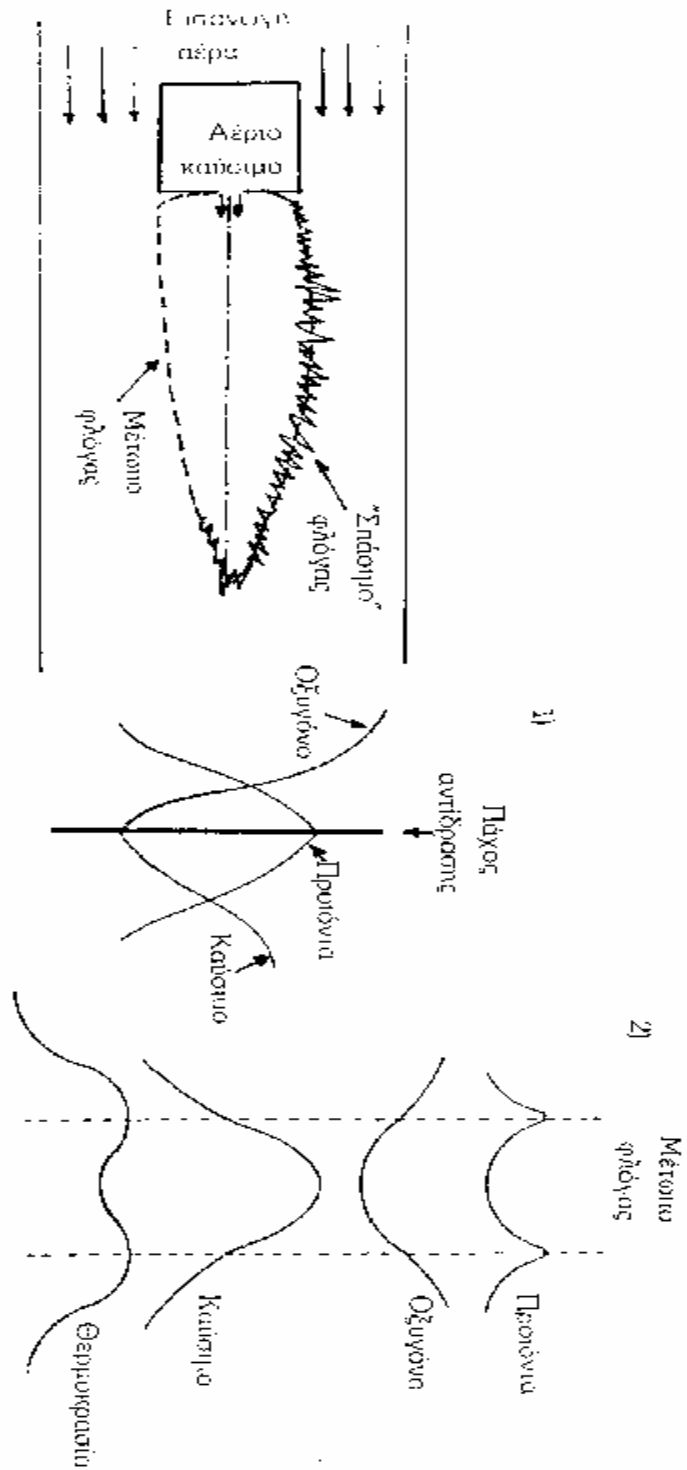
ενώ το δεύτερο βήμα παριστάνεται με την αργή μετατροπή ενός ενδιάμεσου παράγωγου κατά το πρώτο βήμα.

#### **1.4 Φλόγες διάχυσης-πλήρης και μερική ισορροπία**

Στις φλόγες διάχυσης η χημική τάση προς αντίδραση του καυσίμου, θεωρείται τόσο μεγάλη συγκριτικά με τις χρονικές βαθμίδες των διαδικασιών ανάμειξης των αντιδρώντων.

Αν θεωρήσουμε ξεχωριστή εισαγωγή καυσίμου και αέρα στον χώρο καύσης, η υπόθεση ότι όλοι οι ρυθμοί αντίδρασης είναι απεριορίστοι συνεπάγεται ένα απειροστό πάχος φλόγας. Άρα τα δύο αντιδρώντα ρεύματα, αέρας και καύσιμο, θα διαχωρίζονται από μια λεπτή επιφάνεια στην οποία τα αντιδρώντα καταστρέφονται και δημιουργούνται τα προϊόντα της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει με τέτοιο τρόπο, ώστε να μην έχουμε στιγμιαία συνύπαρξη καυσίμου και αέρα στο χώρο.

Το σχήμα (1.1) παριστάνει την παραπάνω ιδεατή τυρβώδη φλόγα διάχυσης. Το ζάρωμα του ομαλού περιγράμματος της φλόγας παριστάνει τη διασπορά της επιφάνειας της φλόγας λόγω παρουσίας τυρβώδων δινών μεγάλης κλίμακας. Αυτή η σταθερή διακύμανση της επιφάνειας της φλόγας μπορεί να οδηγήσει κατά αυτόν τον τρόπο σε κατανομές μέσω των χρονικών τιμών, καθιστώντας υπαρκτή την φαινομενική συνύπαρξη καυσίμου/οξυγόνου σχ.(1.1). Συνεπώς οι χημικές αντιδράσεις περιορίζονται σε μια πάρα πολύ στενή ζώνη, που η εσωτερική δομή της είναι όμοια εκείνης της στρωτής προαναμεμειγμένης φλόγας.



Σχ.1.1 Δομή και κατανομές των συγκεντρώσεων και της θερμοκρασίας της φλόγας διάχυσης, 1. σε στιγμιαία βάση και 2. σε βάση μέσων τιμών.

Μια μέθοδος υπολογισμού των θερμοχημικών δεδομένων της φλόγας, κάτω από την θεώρηση της ταχείας χημικής κινητικής, είναι να υποθέσουμε ότι το μείγμα έχει προχωρήσει σε πλήρη χημική ισορροπία. Για αδιαβατικές φλόγες η κατάσταση ισορροπίας εξαρτάται μόνο από τον Σχετικό Λόγο Καυσίμου-Αέρα (ΣΛΚΑ),  $\Phi$ . Από την υπολογιστική άποψη το πρόβλημα διατυπώνεται έτσι ώστε να αποφεύγεται η χρήση των εξισώσεων μεταφοράς για κάθε ένα χημικό συστατικό. Αντ' αυτού λύνουμε για μια αυστηρώς διατηρούμενη μεταβλητή που καθορίζει την τοπική αναλογία καυσίμου/αέρα, που παράγεται από την διαδικασία ανάμειξης μόνο και κατόπιν χρησιμοποιούμε τις πληροφορίες της χημικής ισορροπίας για να εξάγουμε την τοπική σύνθεση των καυσαερίων, την πυκνότητα, την θερμοκρασία κ.τ.λ. Αυτή η προσέγγιση αναφέρεται σαν η περιγραφή ενός βαθμωτού (μονοδιάστατη ΣΠΠ). Η βαθμωτή μεταβλητή ανάμειξης που απαιτείται για αυτούς τους υπολογισμούς, καθορίζεται συναρτήσει των συγκεντρώσεων καυσίμου και οξειδωτικού και συνήθως αναφέρεται σαν “κλάσμα μείγματος”. Το κλάσμα μείγματος  $f$  καθορίζεται με την παρακάτω έκφραση :

$$f = \frac{Y - Y_A}{Y_F - Y_A} \quad (1.3)$$

όπου  $f$  είναι μια περιορισμένη μεταβλητή, η οποία λαμβάνει τιμές από μηδέν έως ένα. Η σχέση μεταξύ  $f$  και του τοπικού λόγου καυσίμου/αέρα, (ΛΚΑ ή Fuel Air Ratio, F.A.R.), και μεταξύ  $f$  και ΣΛΚΑ,  $\Phi$ , είναι:

$$F.A.R = \frac{f}{1 - f} \quad (1.4)$$



$$\Phi = \frac{f/(1-f)}{F.A.R._{stoich}} \quad (1.5)$$

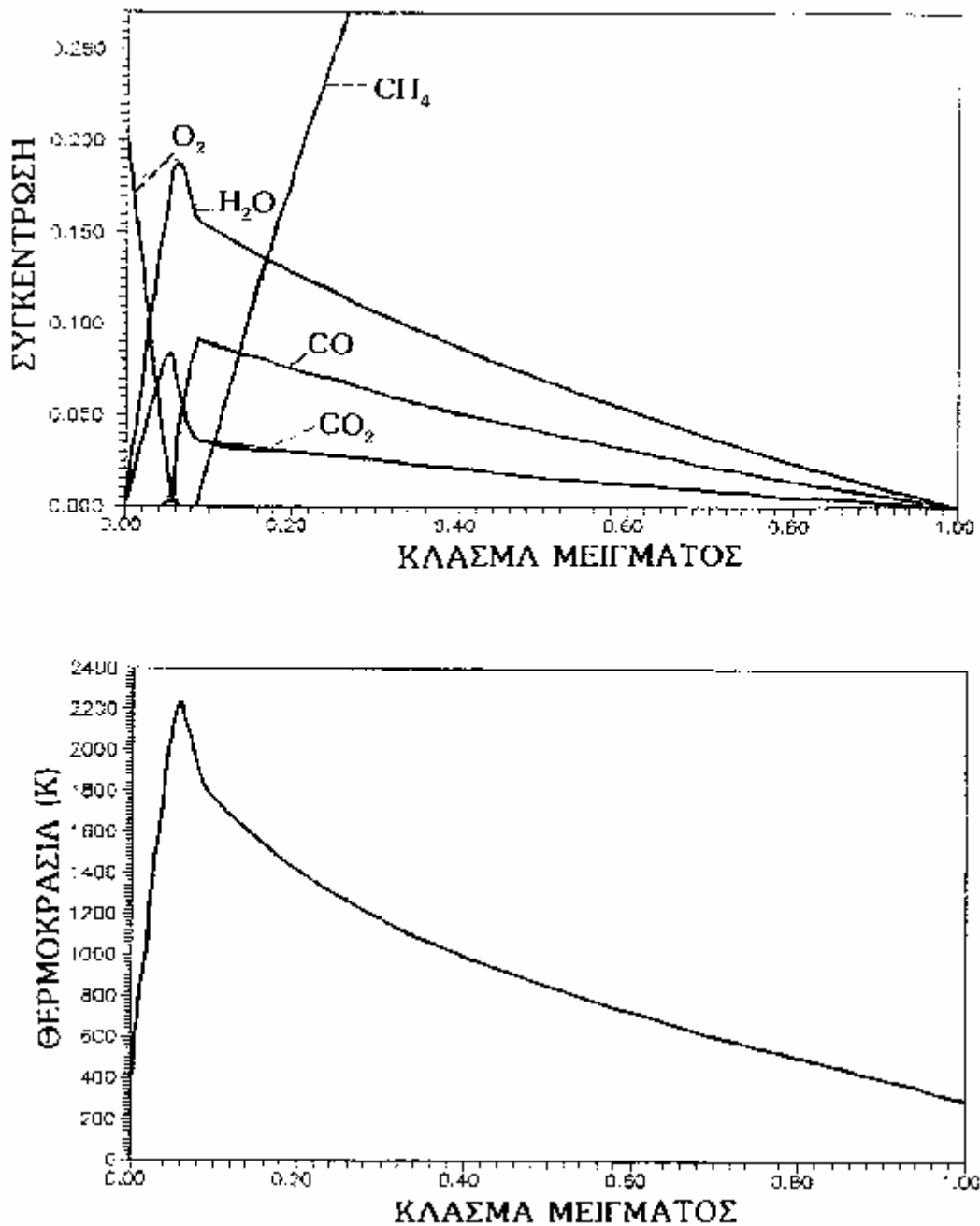
και η εξίσωση μεταφοράς για τις στιγμιαίες τιμές του κλάσματος μείγματος γράφεται ως εξής :

$$\frac{q}{qt}(rf) + \frac{q}{qc_j(ru_i f)} = \frac{q}{qc_j} \left[ \frac{m}{S_c} \frac{qf}{qx_j} \right] \quad (1.6)$$

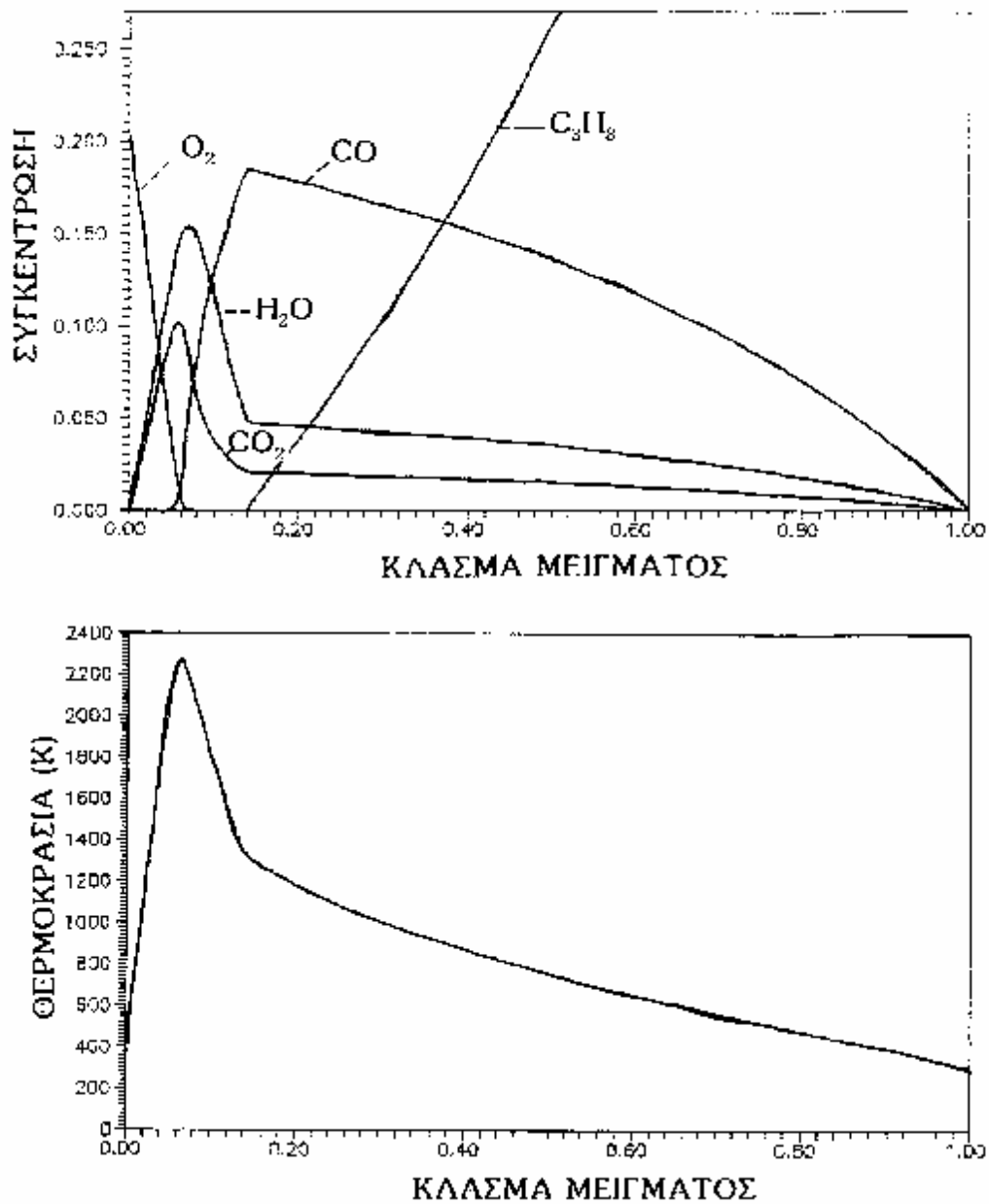
Σε μια φλόγα διάχυσης πιθανολογείται να υπάρχουν περιοχές που η στιγμιαία σύνθεση και θερμοκρασία δε δικαιολογούν συνθήκες κάτω από τις οποίες μπορεί να λάβει χώρα αντίδραση. Όταν το καύσιμο και το οξειδωτικό συνυπάρχουν, μια συνθήκη για αντίδραση είναι ότι το μείγμα βρίσκεται μέσα στα όρια αναφλεκτικότητας. Αυτό οδηγεί στην αξιοποίηση του πλούσιου ορίου αναφλεκτικότητας, που για μείγμα μεθανίου-αέρα σε 9.5%. Η παραδοχή που γίνεται είναι ότι για μείγματα φτωχότερα εκείνων του ορίου αναφλεκτικότητας η στιγμιαία σύνθεση είναι εκείνη της χημικής ισορροπίας. Ενώ για πλουσιότερα η σύνθεση θεωρείται ότι είναι αυτή της χημικής ισορροπίας στο πλούσιο όριο αναφλεκτικότητας και το επιπλέον καύσιμο παίζει ρόλο απλού διαλύτη.

1. Στα σχ.(1.2), σχ.(1.3) δίνονται η θερμοκρασία και οι κατανομές των κυριότερων στοιχείων που λαμβάνονται από την καύση μεθανίου/αέρα, προπανίου/αέρα, συναρτήσει του κλάσματος μείγματος θεωρώντας χημική ισορροπία. Η μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας και των συγκεντρώσεων των προϊόντων ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) συμβαίνουν σε στοιχειομετρικές συνθήκες  $\Phi=1,0$  και  $f=0.055$  για το μεθάνιο, ενώ το  $f=0.053$  για το προπάνιο. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του  $CO$

γίνεται σημαντική μόνο για συνθήκες φλόγας πλούσιου καυσίμου ( $\Phi > 1$ ).

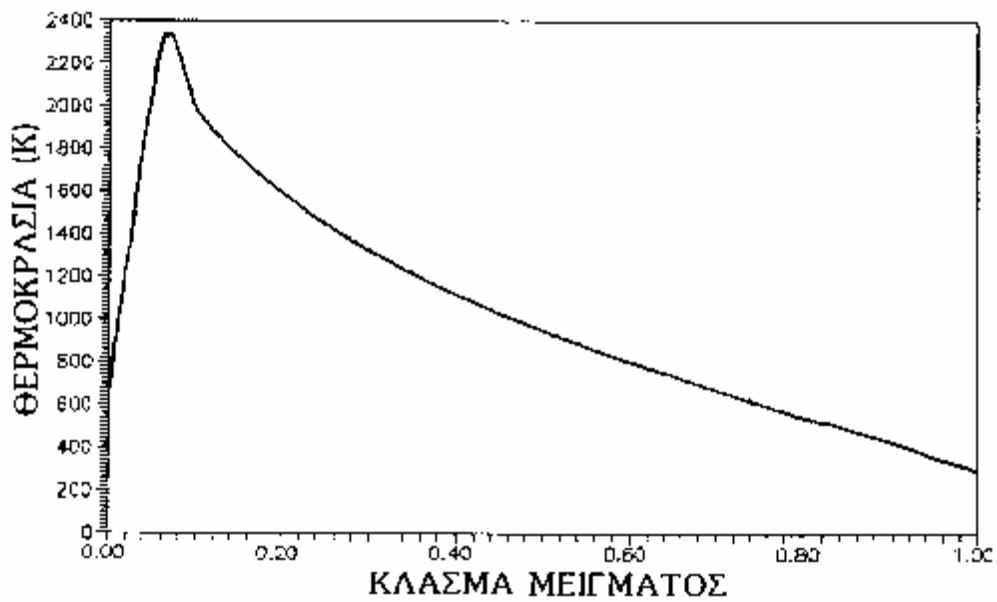
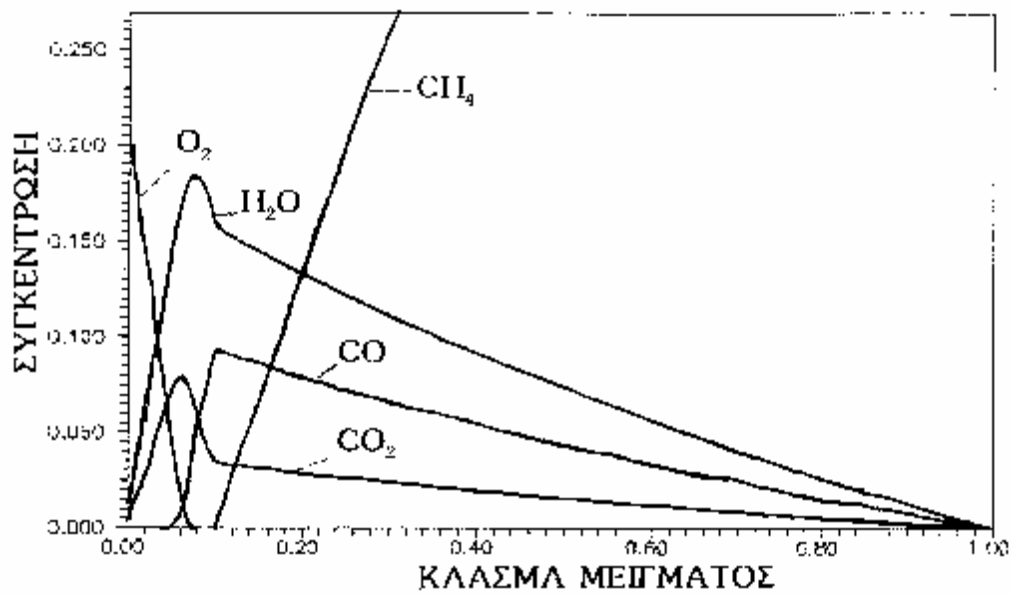


Σχ.1.2. Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία). Θερμοκρασία αέρα = 298 K, θερμοκρασία καυσίμου = 298 K, πίεση =  $1,013 \cdot 10^5$  bar. Όριο αναφλεκτικότητας = 1,6, μεθάνιο ( $CH_4$ ).



Σχ.1.3. Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία). Θερμοκρασία αέρα = 298 K, θερμοκρασία καυσίμου = 298 K, πίεση =  $1,035 \cdot 10^5$  bar. Όριο αναφλεκτικότητας = 2,5, προπάνιο ( $C_3H_8$ )

2. Στο σχ.(1.4), δίνονται η θερμοκρασία και οι κατανομές των κυρίων στοιχείων, που λαμβάνονται από την καύση μεθανίου/αέρα, που σε σχέση με την περίπτωση 1, η θερμοκρασία του αέρα καύσης είναι μεγαλύτερη, η πίεση ελαφρώς μικρότερη και επίσης θεωρείται ότι το ποσοστό του ρεύματος καυσίμου περιέχει και αδρανές άζωτο. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση το ρεύμα καυσίμου αποτελείται από 90%  $\text{CH}_4$  και 10% αδρανές άζωτο.

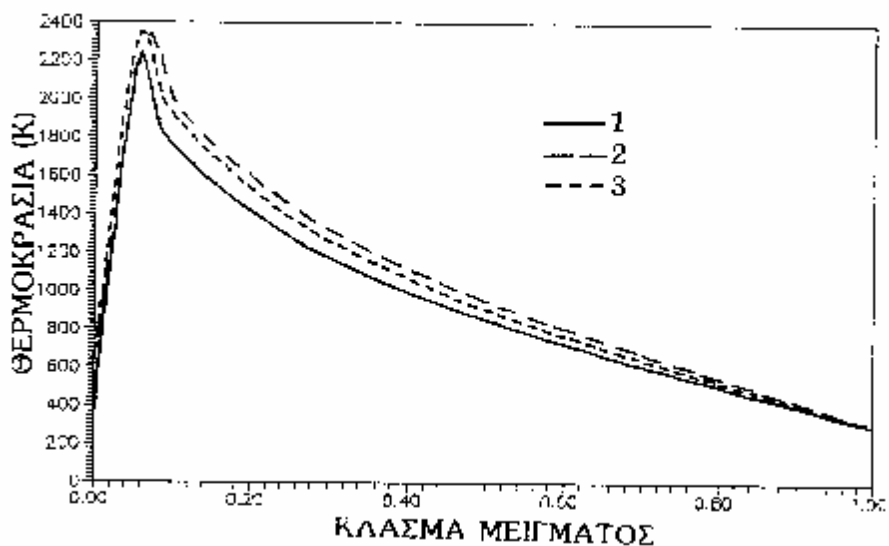


Σχ.1.4. Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία). Θερμοκρασία αέρα = 589 K, θερμοκρασία καυσίμου = 300 K, πίεση =  $0,94 \cdot 10^5$  bar. Όριο αναφλεκτικότητας = 1,6, ρεύμα μεθανίου (90% μεθάνιο, 10% άζωτο)

3. Για διευκόλυνση εξαγωγής συμπερασμάτων το πρόγραμμα EQUILB για χημική ισορροπία χρησιμοποιήθηκε και για την περίπτωση μεθανίου που σε σχέση με την περίπτωση 1, η θερμοκρασία αέρα καύσης ήταν μεγαλύτερη και ίση αυτής της περίπτωσης 2 και η πίεση ελαφρώς μικρότερη της περίπτωσης 1 και ίσης της περίπτωσης 2. Τα σχ.(1.5),σχ.(1.6),σχ.(1.7) δίνουν συγκριτικά τις θερμοκρασίες και κατανομές των κύριων στοιχείων των περιπτώσεων 1,2,3,σε σχέση με το κλάσμα μείγματος. Φαίνεται η αναμενόμενη αύξηση της μέγιστης αδιαβατικής θερμοκρασίας με την αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα καύσης και η μετατόπιση προς τα δεξιά των κατανομών των κύριων στοιχείων που λαμβάνονται από την καύση μεθανίου/αέρα.

Είναι φανερό ότι τα μοντέλα πλήρους ισορροπίας για φλόγες διάχυσης έχουν πολύ μικρή πιθανότητα να είναι σε θέση να προβλέψουν τα επίπεδα εκπομπών CO.

Για την περίπτωση των υπολογίσιμων φλογών διάχυσης η ομάδα των δεδομένων των θερμοχημικών μεταβλητών βασίζεται στην τιμή του κλάσματος μείγματος, που προσδιορίζεται από την εξίσωση (1.3), η οποία καθορίζει το λόγο συγκεντρώσεων καυσίμου/αέρα.



Σχ.1.5. Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία).

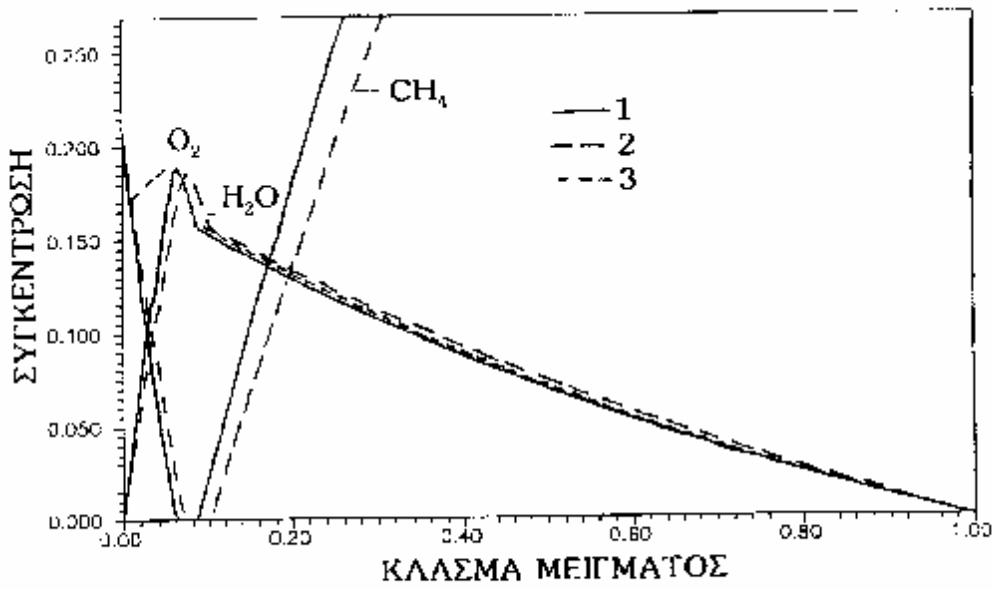
Όριο αναφλεκτικότητας = 1.6, μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ).

— Θερμοκρασία αέρα = 298 K, θερμοκρασία καυσίμου = 298 K,  
πίεση = 1,013 bar.

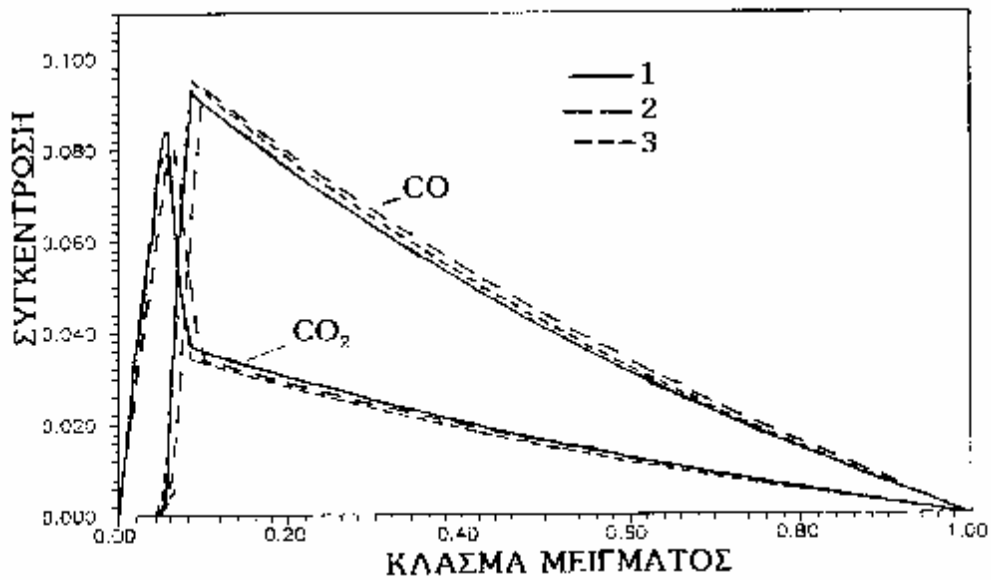
- - Θερμοκρασία αέρα = 589 K, θερμοκρασία καυσίμου = 300 K,  
πίεση = 0,94 bar.

Ρεύμα καυσίμου 90%  $\text{CH}_4$ , 10%  $\text{N}_2$ .

--- Θερμοκρασία αέρα = 589 K, θερμοκρασία καυσίμου = 300 K,  
πίεση = 0,94 bar.



Σχ.1.6) Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία) Όριο αναφλεκτικότητας=1.6, μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ ).



Σχ.1.7) Έκδοση EQUILB (πλήρης χημική ισορροπία).  
Όριο αναφλεκτικότητας = 1,6, μεθάνιο ( $\text{CH}_4$ )



## 1.5 Εξισώσεις που διέπουν τη μεταφορά της τυρβώδους καύσης

Αφού θεωρήσουμε τις εξής παραδοχές:

-Νευτώνικό ιξώδες (το ιξώδες του μείγματος είναι μια γνωστή συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύνθεσης μόνο).

-Χαμηλός αριθμός Mach.

-Αδιαβατική ροή (απώλειες ακτινοβολίας αμελητέες).

-Μονοφασικό ρευστό (αέρια που υπακούουν στον ιδανικό νόμο των αερίων).

-Μοναδιαία μοριακή διαχυτότητα (ισχύει ο νόμος του Fick). Η τάξη μεγέθους του συντελεστή διάχυσης  $\Gamma$  των διαφόρων αερίων υποτίθεται ότι είναι ίδια και έτσι δίνεται μια μόνο τιμή, που λαμβάνεται ξανά σα συνάρτηση της θερμοκρασίας μόνο.

Οι στιγμιαίες εξισώσεις που διέπουν τη διαδικασία τυρβώδους καύσης μπορούν να γραφούν:

Διατήρηση συνολικής μάζας:

$$\frac{qr}{qt} + \frac{q(ru_j)}{qx_j} = 0 \quad (1.7)$$

Διατήρηση της ορμής:

$$\frac{q}{qt}(ru_i) + \frac{qr}{qx_j}(ru_iu_j) = -\frac{qr}{qx_i} + \frac{qt_{ij}}{qx_j} \quad (1.8)$$

Διατήρηση βαθμωτού:

$$\frac{q}{qt}(r\varnothing) + \frac{q}{qx_j}(ru_j\varnothing) = \frac{q}{qx_j}(\Gamma_\varnothing \frac{q_\varnothing}{qx_j}) + S_\varnothing \quad (1.9)$$

όπου  $t_{ij}$  είναι η ιξώδης τάση που δίνεται από:

$$t_{ij} = m\left(\frac{qu_i}{qx_j} + \frac{qu_j}{qx_i}\right) - \frac{2}{3}m\frac{qu_k}{qx_k}d_{ij} \quad (1.10)$$

και παριστάνει κάποιο βαθμωτό μέσα στο πεδίο ροής.

Για την περίπτωση ροών υπό την παρουσία διακυμάνσεων της πυκνότητας και για να απλουστευθεί ο τύπος των εξισώσεων των μέσων χρονικών τιμών Reynolds, η καλύτερη διαθέσιμη επιλογή φαίνεται να είναι η χρήση των μέσων τιμών ισοζυγισμένης πυκνότητας, κατά την οποία οι ποσότητες ισοζυγίζονται με τη στιγμιαία πυκνότητα πριν λάβουμε την μέση χρονική τιμή.

## 1.6 Θερμοδυναμικό μοντέλο

Οι Θερμοδυναμικές ιδιότητες (ειδικές θερμότητες και ενθαλπίες), εκφράζονται σαν πολυώνυμα της θερμοκρασίας :

$$c_{pi} = Z_1 + Z_2T + Z_3T^2 + Z_4T^3 + Z_5T^4 \quad (1.11)$$

$$\frac{h_i}{RT} = Z_1 + \frac{Z_2T}{2} + \frac{Z_3T^2}{3} + \frac{Z_4T^3}{4} + \frac{Z_5T^4}{5} + \frac{Z_6}{T} \quad (1.12)$$

Υπάρχουν έξι συντελεστές  $Z_1, Z_6$  που αντιστοιχούν στο κάθε συστατικό και για κάθε μία περιοχή από δυο εύρη θερμοκρασιών  $300 \div 1000K$  και  $1000 \div 5000K$ . Η ειδική θερμότητα του μείγματος δίνεται από τη σχέση :

$$c_{p,mixture} = \sum_i^{NS} x_i c_{pi} \quad (x=\text{κλάσμα mole}) \quad (1.13)$$

## **1.7 Μοντελοποίηση της τυρβώδους καύσης στις φλόγες διάχυσης μέσω χρήσης ΣΠΠ**

Για τον υπολογισμό του μέσου ρυθμού αντίδρασης βάσει της χημικής περιγραφής εμπλέκεται η εισαγωγή μιας ΣΠΠ, της οποίας οι διαστάσεις αντιστοιχούν στον αριθμό των ανεξάρτητων βαθμωτών του μοντέλου καύσης. Οι δύο βασικοί τύποι ΣΠΠ είναι το μονοδιάστατο μοντέλο ΣΠΠ που χρησιμοποιεί το κλάσμα μείγματος για μεταβλητή και το διδιάστατο μοντέλο ΣΠΠ που χρησιμοποιεί το κλάσμα μείγματος και κλάσμα μάζας  $CO_2$  σαν μεταβλητές. Στο διδιάστατο μοντέλο ΣΠΠ χρησιμοποιείται μία εκθετικής μορφής διδιάστατη ΣΠΠ σε συνδυασμό με τη θεώρηση της μερικής ισορροπίας. Στο μονοδιάστατο μοντέλο ΣΠΠ χρησιμοποιείται η συνάρτηση  $\beta$ -ΣΠΠ, σε συνδυασμό με την θεώρηση πλήρους ισορροπίας, ή τα δεδομένα λαμβάνονται απευθείας από πειραματικές μετρήσεις.

### **1.7.1 Συνάρτηση $\beta$ -ΣΠΠ ( $\beta$ -PDF)**

Εαν η στιγμιαία θερμοδυναμική κατάσταση του μείγματος είναι γνωστή σαν συνάρτηση ενός μοναδιαίου διατηρούμενου βαθμωτού, ο προσδιορισμός της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των στοιχείων και της θερμοκρασίας εμπλέκει τον καθορισμό μιας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας ΣΠΠ, (PDF) για το βαθμωτό. Η μορφή της ΣΠΠ εξαρτάται από τις συνθήκες ροής, αλλά ο καθορισμός μιας δυο παραμέτρων ΣΠΠ φαίνεται να είναι επαρκής και τα αποτελέσματα να μην είναι τόσο ευαίσθητα από την εκλογή του ακριβούς τύπου της. Η περιγραφή της

στατιστικής συμπεριφοράς ενός διατηρούμενου βαθμωτού με την χρήση της β-ΣΠΠ συνεπάγεται την εκτίμηση δύο παραμέτρων, της μέσης τιμής και της διακύμανσης του βαθμωτού. Η β-ΣΠΠ εκφραζόμενη σε όρους των δύο πρώτων ροπών της μεταβλητής είναι:

$$\tilde{P}(f) = \frac{f^{a_1-1}(1-f)^{a_2-1}}{\int_0^1 f^{a_1-1}(1-f)^{a_2-1} df} \quad (1.14)$$

όπου  $0 \leq f \leq 1$  και  $a_1, a_2$  είναι θετικοί αριθμοί που καθορίζονται συναρτήσει των πρώτων και δεύτερων στιγμών της κατανομής:

$$a_1 \equiv \tilde{f} \left[ -1 + \frac{\tilde{f}(1-\tilde{f})}{\overline{f^{n^2}}} \right] \quad (1.15)$$

$$a_2 \equiv a_1 \frac{(1-\tilde{f})}{\tilde{f}} \quad (1.16)$$

Η διακύμανση  $\overline{f^{n^2}}$  πρέπει να ικανοποιεί την ακόλουθη συνθήκη:

$$0 \leq \overline{f^{n^2}} \leq \tilde{f}(1-\tilde{f}) \quad (1.17)$$

### 1.7.2 Διδιάστατη εκθετική ΣΠΠ (PDF)

Αυτή η προσέγγιση κατασκευάστηκε από τα βαθμωτά  $f$  και  $Y_{CO_2}$ , που μετατρέπουν τον φυσικώς επιτρεπόμενο χώρο του  $f$  και  $Y_{CO_2}$  σε μια κανονικοποιημένη τετραγωνική επιφάνεια. Οι σχέσεις αυτού του μετασχηματισμού είναι :

$$f^* \equiv f + \frac{Y_{CO_2}}{Y_{CO_2,AIR}} \quad (1.18)$$

$$Y^*_{CO_2} \equiv \frac{Y_{CO_2}}{fY_{CO_2,FUEL}} \quad (1.19)$$

όπου  $f^*, Y^*_{CO_2}$  είναι τα κανονικοποιημένα κλάσματα μείγματος και  $CO_2$  αντίστοιχα. Αυτές οι κανονικοποιήσεις γίνονται χάριν διευκόλυνσεως αφού μετατρέπουν τον φυσικώς επιτρεπόμενο χώρο των τιμών  $f$  και  $CO_2$  σε μια από μαθηματικής άποψης κανονική περιοχή, απλούστερη για αριθμητική ολοκλήρωση.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΧΗΜΙΚΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

#### 2.1 Θερμοδυναμική και θερμοχημεία της καύσης

Σ' αυτό το κεφάλαιο εισάγουμε και συζητάμε ορισμένα από τα θεμελιώδη στοιχεία της χημικής θερμοδυναμικής και των εφαρμογών τους στην επίλυση εκείνων των προβλημάτων καύσης στα οποία μας ενδιαφέρουν μόνο οι αρχικές και τελικές θερμοδυναμικές καταστάσεις ενός συστήματος.

Για την αρχική αξιολόγηση μιας χημικής αντίδρασης ή ειδικότερα μιας διεργασίας καύσης, οι πιο ουσιώδεις παράμετροι που χρειάζονται είναι οι θερμοκρασίες και συνθέσεις των προϊόντων στην αρχή και στο τέλος της διεργασίας. Εάν επικρατούν συνθήκες ισορροπίας πριν και μετά την καύση, τότε μας δίνονται από απλές σχέσεις ενεργειακού και μαζικού ισολογισμού.

Γενικά, εάν έχουμε ένα αρχικό μείγμα το οποίο με χημική αντίδραση μετασχηματίζεται σε τελικό μείγμα προϊόντων, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα παρακάτω :

- i. Η θερμοδυναμική μας επιτρέπει, σε κατάσταση ισορροπίας να υπολογίσουμε τις ιδιότητες ( $U$ ,  $P$ ,  $V$  κ.τ.λ.) κάθε συνιστώσας και τις μέσες ιδιότητες του αρχικού και τελικού μείγματος. Δεν παρέχει πληροφορίες για το ρυθμό μετασχηματισμού ή την κατεύθυνση της χημικής αντίδρασης. Μας βοηθά όμως να εκτιμήσουμε τους περιορισμούς στις μεταβολές των ιδιοτήτων του μείγματος, π.χ. στην εσωτερική ενέργεια (θα μπορούσε να λέγεται και θερμοστατική).

- ii. Η θερμοχημεία μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την καθαρή μεταβολή μεταξύ αρχικών και τελικών ιδιοτήτων και ενεργειών σε ολοκληρωμένους μετασχηματισμούς με τελική ισορροπία.
- iii. Οι νόμοι της χημικής κινητικής υπολογίζουν το ρυθμό μετασχηματισμού.
- iv. Θερμοδυναμικό σύστημα είναι η περιοχή χώρου ή ύλης που απομονώνουμε για θερμοδυναμική μελέτη.
- v. -Ένα απομονωμένο σύστημα δεν ανταλλάσει ούτε ενέργεια ούτε μάζα με το περιβάλλον του.  
-Ένα κλειστό σύστημα ανταλλάσει ενέργεια αλλά όχι μάζα, με το περιβάλλον του  
-Ένα ανοιχτό σύστημα ανταλλάσει και ενέργεια και μάζα με το περιβάλλον του.
- vi. Είναι χρήσιμο να ορίσουμε την έννοια της “θερμοδυναμικής ισορροπίας” θεωρώντας τα ακόλουθα τρία είδη ισορροπίας :
  - Μηχανική ισορροπία έχουμε όταν δεν υπάρχουν ανισόρροπες δυνάμεις στο εσωτερικό ενός συστήματος ή μεταξύ του συστήματος και του περιβάλλοντός του
  - Θερμική ισορροπία έχουμε όταν όλα τα τμήματα ενός συστήματος είναι στην ίδια θερμοκρασία, που είναι και ίδια με αυτήν του περιβάλλοντος.
  - Χημική ισορροπία έχουμε όταν ένα σύστημα δεν έχει την τάση να υποστεί απότομη μεταβολή της χημικής σύνθεσής του, όσο αργή και αν είναι αυτή.Όταν όλα αυτά τα τρία είδη ισορροπίας ικανοποιούνται το σύστημα λέγεται ότι είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Μόνο δυο ανεξάρτητες θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι απαραίτητες για να περιγράψουν τη θερμοδυναμική κατάσταση (συνήθως P και V). Μείγματα ουσιών ικανοποιούν την παραπάνω περιγραφή όταν δε γίνεται καμιά χημική αντίδραση. Όταν μελετώνται μείγματα που μπορούν να αντιδράσουν χημικά, τότε δυο ιδιότητες είναι ικανές να περιγράψουν το σύστημα πλήρως μόνο για σταθερές καταστάσεις χημικής ισορροπίας. Π.χ. ένα μείγμα H<sub>2</sub> και O<sub>2</sub> είναι σε ημι-σταθερή κατάσταση διότι η αντίδραση  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ , που οδηγεί σε μια πιο σταθερή κατάσταση προϊόντων είναι πολύ αργή σε ατμοσφαιρική θερμοκρασία. Σε ημι-σταθερές καταστάσεις χημικώς αντιδρώντων συστημάτων περισσότερες των δυο ιδιοτήτων απαιτούνται για την περιγραφή του συστήματος, π.χ. οι αναλογίες moles H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O στο ανωτέρω μείγμα θα πρέπει να δοθούν.

Τη χημική αντίδραση που λέγεται καύση (οξειδωση), δηλαδή την ένωση μιας ουσίας με οξυγόνο, θα τη μελετήσουμε με τη βοήθεια των νόμων θερμοδυναμικής.

1. Αρχή διατήρησης της μάζας : Με το νόμο αυτό υπολογίζουμε τις μάζες των προϊόντων της καύσης από γνωστά καύσιμα ή στοιχεία που πρέπει να περιέχει ένα καύσιμο για να παραχθούν γνωστά προϊόντα της καύσης.
2. Αρχή διατήρησης της ενέργειας : Με τον πρώτο θερμοδυναμικό νόμο μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια που μεταφέρεται και μετατρέπεται κατά την καύση.
3. Δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος : Με την εφαρμογή του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου θα καθορίσουμε τη φορά κατά την οποία η χημική αντίδραση θα λάβει χώρα και θα προσδιορίσουμε την αναστρεψιμότητά της.



4. Ο νόμος δράσης της μάζας μας επιτρέπει τον υπολογισμό της σύνθεσης των συστατικών σε μια μη πλήρη καύση όταν αυτά ευρίσκονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

## 2.2 Διατήρηση ενέργειας σε διεργασίες με χημικές αντιδράσεις

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

Σε συνθήκες ροής, με σταθερή κινητική και δυναμική ενέργεια χωρίς την παραγωγή έργου, η θερμότητα που προστίθεται ( $Q$ ) αυξάνει την ενθαλπία του ρεύματος ( $\Delta H$ ). Αν εκλύεται θερμότητα λόγω των χημικών αντιδράσεων, τότε

$$Q = \Delta H$$

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

α) για αντίδραση υπό σταθερή πίεση έχουμε :

$Q_p = \Delta U + P\Delta V$  και για μεταβολή από κατάσταση A στη B έχουμε :

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

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

Όταν τα αντιδρώντα και τα προϊόντα είναι ιδανικά αέρια, τα U και H δεν εξαρτώνται από την πίεση και τον όγκο και μπορούμε να μη χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες p και v, αλλά μπορούμε να γράψουμε  $\Delta H_T$  και  $\Delta U_T$ . Από τον ορισμό της ενθαλπίας έχουμε  $\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV)_T$ . Αν υποθέσουμε σταθερή πίεση τότε

$$\Delta H_T = \Delta U_T + \Delta(PV)_T$$

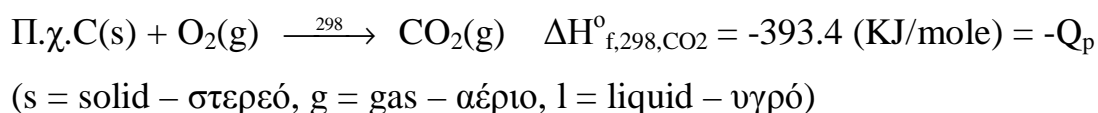
Από την καταστατική εξίσωση των αερίων μπορούμε να γράψουμε για την αρχική (A) και τελική (B) κατάσταση :

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

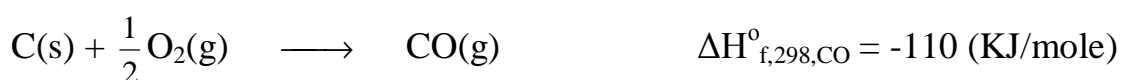
Για τις περισσότερες αντιδράσεις η ενθαλπία και η ενέργεια κατά την αντίδραση είναι της τάξης των δεκάδων kcal ενώ η μεταβολή των moles κάνει τον όρο  $\Delta nRT$  της τάξης των 200 cal. Έτσι συχνά η διαφορά μεταξύ ενθαλπίας και ενέργειας αγνοείται και αντ' αυτού μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ο όρος θερμότητα αντίδρασης. Η ενθαλπία ( $\Delta H$ ) αντίδρασης είναι πιο ακριβής όρος για τις ισοβαρές μεταβολές και η ενέργεια ( $\Delta U$ ) αντίδρασης για τις ισόογκες μεταβολές.

#### α) Ενθαλπία (Ενέργεια – Θερμότητα) σχηματισμού

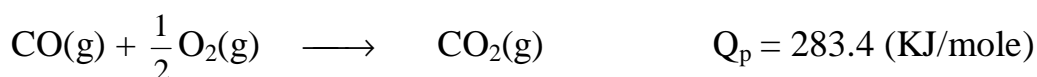
Η κανονική ή πρότυπος ενθαλπία (θερμότητα) σχηματισμού ορίζεται ως αύξηση (ή ελάττωση) της ενθαλπίας όταν 1 mole ουσίας σχηματίζεται σε σταθερή πίεση από τα στοιχεία του τα οποία είναι σε κατάσταση αναφοράς 298 K και 1 atm. Συμβολίζεται με  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  (kcal/mole) και ο υποδείκτης υποδηλώνει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



(η ενθαλπία σχηματισμού του  $CO_2$  είναι αρνητικό μέγεθος γιατί η αντίδραση είναι εξώθερμη και θερμότητα πρέπει να απαχθεί από το σύστημα για να διατηρηθεί μια ισόθερμη διαδικασία).



Στην αντίδραση όμως



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

Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών των σχέσεων της θερμοχημείας, το θερμοδυναμικό σύστημα είναι κλειστό και οι εξισώσεις χρησιμοποιούν παραμέτρους με αναφορά στα moles (KJ/mole). Επί πλέον, χρησιμοποιείται μια πρότυπη κατάσταση αναφοράς και όλες οι ενέργειες υπολογίζονται σε σχέση με την ενέργεια (του συστατικού ή του μείγματος) στην πρότυπη κατάσταση αναφοράς. Για τα αέρια, η κανονικά κατάσταση (σε σχέση με την πραγματική κατάσταση του αερίου) είναι αυτή στην ίδια θερμοκρασία που είναι το αέριο και σε πίεση 1atm (1,013 bar) και στην οποία κατάσταση μπορεί να φτάσει το αέριο υπακούοντας στην καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων. Για τα υγρά και στερεά η κατάσταση αναφοράς είναι αυτή που βρίσκεται το υλικό αλλά σε πίεση 1 atm. Γενικότερα όμως η κατάσταση αναφοράς καθορίζεται στους 298 K. Οι ενέργειες σχηματισμού για διάφορα καύσιμα δίδονται στον πίνακα 2.1 που φαίνεται παρακάτω.

Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mole)	Substance	$\Delta H_f^\circ$ (kcal/mole)
$\text{CH}_5\text{O}_7\text{N}_4(c)$ guanidine nitrate	91.4	$\text{NaF}_{(c)}$	-136.0
$\text{C}_2\text{H}_2(g)$	54.19	$\text{HNO}_{3(l)}$	-41.40
$\text{C}_2\text{H}_4(g)$	12.54	$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-112.96
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{(k)}$ ketene	-14.6	$\text{NH}_2\text{OH}_{(c)}$	-25.5
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)}$ ethylene oxide	-12.58	$\text{NH}_4\text{NO}_3(c)$	-87.27
$\text{C}_2\text{N}_2(g)$	73.87	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3(c)$	-86.3
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{(g)}$ acetonitrile	21.0	$\text{NF}_3(g)$	-31.43
$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_{(g)}$ methyl isocyanide	35.9	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(c)}$	-75.18
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_{(l)}$ nitroethane	-30.0	$\text{NH}_4\text{ClO}_4(c)$	-70.69
$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_{(g)}$ ethylamine	-11.6	$\text{O}_{(g)}$	59.559
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_{(g)}$ ethyl nitrite	-24.8	$\text{O}_{2(g)}$	0.00
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_{(l)}$ ethyl nitrate	-44.3	$\text{O}_{N(g)}$	34.2
		$\text{F}_{(g)}$	79.8
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2(l)$ glycol dinitrate	58	$\text{F}_{(c,III,white)}$	0.00
$\text{Cl}_{(g)}$	28.922	$\text{PH}_{3(g)}$	5.51
$\text{Cl}_{2(g)}$	0	$\text{S}_{(g)}$	66.68
$\text{HCl}_{(g)}$	-22.063	$\text{SO}_{2(g)}$	-70.947
$\text{Cl}_2\text{O}_{7(g)}$	63.4	$\text{SO}_{3(g)}$	-94.59
$\text{Cl}_{(k)}$	4.184	$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	-4.88
$\text{F}_{(g)}$	18.86		

Πίνακας 2.1 Ενέργειες σχηματισμού για διάφορα καύσιμα.

## β) Ενθαλπία (Ενέργεια) Αντίδρασης

Η ενέργεια που εκλύεται (ή απορροφάται) σε μια χημική αντίδραση μετρημένη σε σχέση με τις πρότυπες καταστάσεις αναφοράς των προϊόντων και των αντιδρώντων ουσιών, καλείται ενθαλπία (ενέργεια/θερμότητα) αντίδρασης. Η θερμότητα αντίδρασης ορίζεται (και υπολογίζεται πειραματικά) συνήθως σε : (1) ισόογκη και ισόθερμη, (2) ισοβαρή και ισόθερμη χημική αντίδραση. Στην πράξη χρησιμοποιείται και ο όρος θερμογόνο δύναμη για το ποσό θερμότητας που εκλύεται κατά την πλήρη καύση μιας ουσίας (καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση). Ο ενδείκτης  $H_T^\circ$  αφορά την ενθαλπία σε κατάσταση αναφοράς (ο) και για θερμοκρασία  $T_a$  (K) για 1 mole αερίου ισχύει η εξίσωση :

$$PV = RT \quad (2.1)$$

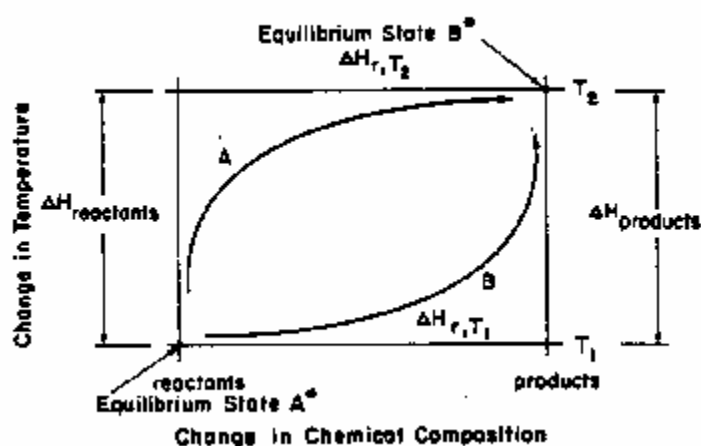
$$H^\circ = U^\circ + RT \quad (2.2)$$

$$\text{και φυσικά } H_o^\circ = U_o^\circ \text{ στους } T = 0 \text{ K} \quad (2.3)$$

$$\text{άρα } (H_T^\circ - H_o^\circ) = (U_T^\circ - U_o^\circ) + RT \quad (2.4)$$

Η διαφορά  $\Delta U$  για τέλεια αέρια υπολογίζεται μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων.

Είναι γνωστό από τη θερμοδυναμική ότι η εσωτερική ενέργεια εξαρτάται μόνο από την αρχική και τελική κατάσταση του υλικού που υποβάλλεται στη διεργασία. Έστω λοιπόν ότι ένα μείγμα αντιδρώντων ουσιών ξεκινά από την κατάσταση (1) και τα προϊόντα της χημικής τους αντίδρασης φτάνουν στην κατάσταση (2) (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1 με δυο τρόπους).



Σχήμα 2.1 Μεταβολή της θερμότητας αντίδρασης σε σχέση με την θερμοκρασία για διαφορετικές διαδρομές.

Στην πρώτη διαδρομή έχουμε θέρμανση των ουσιών μέχρι τη θερμοκρασία  $T_1$  και αντίδραση με έκλυση θερμότητας λόγω της αντίδρασης (στην τελική θερμοκρασία  $T_1$ )  $\Delta H_{R,T_1}$ . Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε αντίδραση σε θερμοκρασία  $T_0$ , έκλυση θερμότητας  $\Delta H_{R,T_0}$  και θέρμανση των προϊόντων στη θερμοκρασία  $T_1$ .

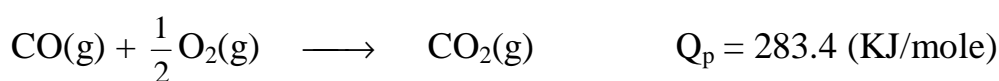
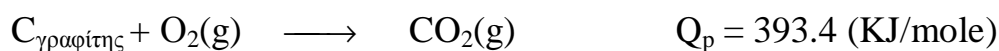
Έτσι έχουμε :

(μεταβολή θερμότητας)<sub>διαδρομή A</sub> = (μεταβολή θερμότητας)<sub>διαδρομή B</sub> ή

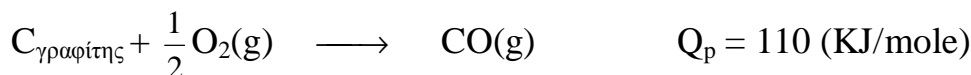
$$\sum_{a.o.} n_j [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o)]_j + \Delta H_{R,T_1} = \Delta H_{R,T_0} + \sum_{a.o.} n_i [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o)]_i \quad (2.5)$$

όπου  $n_i$  και  $n_j$  είναι ο αριθμός των moles των αντιδρώντων ουσιών  $j$  και των προϊόντων  $i$ . Για να υπολογίσουμε την  $H_{T_1}$  λοιπόν χρειαζόμαστε τα  $\Delta H_{R,T}$ . Η  $T_0$  είναι η θερμοκρασία της πρότυπης κατάστασης.

Στην πράξη δεν απαιτείται η γνώση των  $\Delta H_{R,T}$  για όλες τις αντιδράσεις. Αντί αυτού μπορούμε να κάνουμε χρήση του νόμου πρόσθεσης των θερμοτήτων των αντιδράσεων. Για παράδειγμα έστω ότι γνωρίζουμε τις παρακάτω δυο περιπτώσεις :



Αν αφαιρέσουμε τις δυο παραπάνω εξισώσεις έχουμε :



Επομένως, γνωρίζοντας τα  $Q_p$  λίγων αντιδράσεων μπορούμε να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα  $Q_p$  πολλών άλλων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της ενέργειας σχηματισμού. Από τα παραπάνω έχουμε :

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

και

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

Τα βασικά (ατομικά) συστατικά έχουν μηδενική ενέργεια σχηματισμού, δηλαδή

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

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

$$\Delta H_{R,T} = \sum n_i (\Delta H_f^\circ)_{T,i} - \sum n_j (\Delta H_f^\circ)_{T,j} = Q_p \quad (2.6)$$

Για τα συστατικά που συνήθως συμμετέχουν στην καύση των υδρογονανθράκων οι τιμές των  $\Delta H_f^\circ$  δίνονται στον κατάλογο JANAF με θερμοκρασία αναφοράς τους 298 K.

### γ) Θερμογόνος Δύναμη Καυσίμου

Η καύση είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση κατά την οποία απελευθερώνεται ενέργεια με τη μορφή θερμότητας. Πολλές φορές στην καύση οι μεταβολές ενέργειας εκφράζονται σε σχέση με τη θερμογόνο ενέργεια του καυσίμου, η οποία συσχετίζεται άμεσα με την ενέργεια αντίδρασης (είναι στην ουσία πιο ειδική έννοια). Επομένως, θερμογόνος ενέργεια του καυσίμου ονομάζεται η θερμική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την πλήρη καύση του καυσίμου όταν τα προϊόντα της καύσης ψυχθούν και επανέλθουν στην αρχική τους θερμοκρασία. Εξ' ορισμού λοιπόν, είναι φανερό ότι για να ορίσουμε πλήρως τη θερμογόνο ενέργεια του καυσίμου πρέπει να καθορίσουμε τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η καύση (αλλά και η ψύξη). Στις πρακτικές εφαρμογές μας ενδιαφέρουν δυο περιπτώσεις : οι υπό σταθερό όγκο και πίεση θερμοότητες  $Q_V$  και  $Q_P$  αντίστοιχα, ο υπολογισμός των οποίων γίνεται σε ειδικές συσκευές, τα καλορίμετρα.. Έτσι για την περίπτωση που έχουμε σταθερό όγκο θα είναι :  $Q_V = U_P - U_R$  , και για σταθερή πίεση :  $Q_P = H_P - H_R$  .

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως περιέχουν  $H_2$  και κατά συνέπεια τα προϊόντα της καύσης θα περιέχουν  $H_2O$ , που μπορεί να είναι στην αέρια ή υγρή κατάσταση ή μπορεί και να βρίσκεται ως μίγμα υγρού – αερίου (ατμών). Όταν το νερό που σχηματίζεται κατά την καύση του  $H_2$  συμπυκνώνεται, τότε εκλύεται ποσό θερμότητας που μπορεί να μετρηθεί στο καλορίμετρο το οποίο θα δείξει μια μεγαλύτερη θερμογόνο ενέργεια καύσης από αυτήν που θα έδειχνε αν το νερό βρισκόταν στην αέρια φάση. Έτσι πρέπει να ορίσουμε δυο θερμογόνος ενέργεια του καυσίμου, την ανώτερη  $Q_{P,gross}$  ,  $Q_{V,gross}$  και την κατώτερη  $Q_{P,net}$  ,  $Q_{V,net}$  , οι οποίες αντιστοιχούν στην πλήρη συμπύκνωση του νερού των προϊόντων της καύσης και στην περίπτωση που το νερό είναι στην αέρια

φάση αντίστοιχα. Αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως στους τεχνικούς υπολογισμούς είναι η  $Q_{P,net}$ , η οποία είναι περίπου ίση με τη  $\Delta H_{R,T}$ . Η έλλειψη απόλυτης ακρίβειας οφείλεται στις μικρές απώλειες θερμότητας του καλοριμέτρου και στις αποκλίσεις από τη θερμοκρασία αναφοράς ( $T = 298 \text{ K}$ ). Η διαφορά μεταξύ ανώτερης και κατώτερης θερμογόνου ενέργειας μπορεί να υπολογιστεί εύκολα, αρκεί να γνωρίζουμε από πίνακες την ενθαλπία ή εσωτερική ενέργεια που είναι απαραίτητη για τη μετατροπή του νερού σε κεκορεσμένο ατμό για δεδομένη θερμοκρασία. Έτσι έχουμε για αέρια καύσιμα :

$$Q_{P,gross} - Q_{P,net} = m_w h_{fg} \text{ και}$$

$$Q_{V,gross} - Q_{V,net} = m_w u_{fg} = m_w (h_{fg} - PV_{fg})$$

όπου  $m_w$  είναι η μάζα του νερού ανά μονάδα μάζας καυσίμου, και  $h_{fg}$  η θερμότητα εξάτμισης. Δεδομένου ότι τα πειράματα στα καλορίμετρα γίνονται στην κατάσταση αναφοράς ( $P = 1 \text{ atm}$  και  $T = 298 \text{ K}$ ) από πίνακες έχουμε ότι  $h_{fg} = 2443.23 \text{ KJ/mole}$  και  $u_{fg} = 2443.23 \text{ KJ/mole}$ . Για υγρά καύσιμα η  $Q_{P,gross}$  ελαττώνεται κατά το ποσό  $h_{fg}$  που απαιτείται για την εξάτμιση του καυσίμου  $Q_{P,net} (l) = Q_{P,net} (g) - h_{fg}$ .

### 2.3 Θερμοκρασία της φλόγας

Μέσω της θερμοχημείας μπορούμε να υπολογίσουμε την ενέργεια, τη σύνθεση αλλά και τη θερμοκρασία των προϊόντων μιας καύσης. Αν τα προϊόντα μιας αντίδρασης καύσης είναι σε θερμοκρασία  $T_2$ , ενώ τα αντιδρώντα ήταν σε μια θερμοκρασία  $T_1$  και έχουμε στοιχεία για τις ενέργειες σχηματισμού σε θερμοκρασία  $T_0$ , τότε μπορούμε να γράψουμε:

$$\Delta H_R = \sum_i n_i [(H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_0}]_i - \sum_j n_j [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_0}]_j = -Q_P \quad (2.7)$$



Στην πράξη βέβαια έχουμε :

$$(H_T^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o) = (H_T^o - H_{T_0}^o) = \int_{T_0}^T C_P(T) dT \quad (2.8)$$

Στο παραπάνω άθροισμα οι θερμοκρασίες  $T_1$  δεν είναι απαραίτητα ίδιες για όλες τις αντιδρώντες ουσίες.

Αν η ενέργεια της αντίδρασης ( $\Delta H_R$ ) δίνεται εξ' ολοκλήρου για την αύξηση της θερμοκρασίας των προϊόντων, όπως συμβαίνει γύρω από τη φλόγα, τότε έχουμε :

$$\begin{aligned} \sum_i n_i [(H_{T_2}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_0}]_i = \\ \sum_j n_j [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o) + (\Delta H_f^o)_{T_0}]_j \end{aligned} \quad (2.9)$$

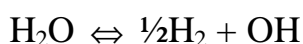
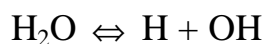
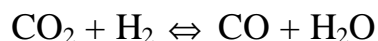
Η θερμοκρασία  $T_2$  αποκαλείται θερμοκρασία της αδιαβατικής φλόγας (adiabatic flame temperature) και αποτελεί το ανώτατο όριο της θερμοκρασίας των καυσαερίων.

Γενικότερα τα αντιδρώντα μπορεί να μην είναι στην πρότυπη θερμοκρασία  $T_0$  αλλά στην  $T_1$ , η οποία μπορεί να είναι είτε χαμηλότερη είτε ψηλότερη από την  $T_0$ . Κατά την καύση ένα μέρος της θερμότητας που εκλύεται χρησιμοποιείται για τη θέρμανση των προϊόντων σε θερμοκρασία  $T_2$  ( $= T_f$ ). Το ενεργειακό ισοζύγιο δίνεται από την παρακάτω εξίσωση :

$$\begin{aligned} \Delta H = \underbrace{\sum_{j=1}^N n_j''}_{\text{products}} \{ [(H_{T_f}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o)] + (\Delta H_f^o)_{T_0} \}_j - \\ \underbrace{\sum_{j=1}^N n_j'}_{\text{reactants}} \{ [(H_{T_1}^o - H_o^o) - (H_{T_0}^o - H_o^o)] + (\Delta H_f^o)_{T_0} \}_j \end{aligned}$$

Αν οι τιμές των  $n_i$  είναι γνωστές, τότε μπορούμε να λύσουμε εύκολα την εξίσωση (1.9) ως προς  $T_2$ . Όταν η μέση θερμοκρασία των προϊόντων καύσης των υδρογονανθράκων δεν ξεπερνά τους 1250 K, τότε υπάρχουν μόνο τα σταθερά συστατικά  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$  και  $O_2$ . Οι τιμές των  $n_i$  για τις ουσίες αυτές είναι γνωστές από τις χημικές εξισώσεις.

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



Οι αναλογίες των moles των συστατικών αυτών υπολογίζονται με βάση της αρχές της χημικής κινητικής ή της χημικής ισορροπίας.

Γενικά, οι εξισώσεις διάστασης είναι ενδοθερμικές, με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της φλόγας.

## 2.4 Καύσιμα

Υπάρχουν όμως και καύσιμα που δεν αποτελούνται από ένα ή δυο, το πολύ, χημικά στοιχεία, αλλά από 100 υδρογονάνθρακες κι από άλλα 100 ως 200 ίχνη ουσιών. Τέτοια καύσιμα είναι για παράδειγμα η βενζίνη ή το πετρέλαιο.

Υπάρχουν τέσσερις σημαντικές πηγές αργού πετρελαίου (crude oil), απ' όπου προέρχονται και τα σημαντικότερα καύσιμα :

- 1) ορυκτό πετρέλαιο (petroleum)
- 2) ρευστοποιημένος άνθρακας (liquified coal)
- 3) σχιστολιθικό πετρέλαιο (shale oil) και
- 4) αμμόπισσες (tar sands)

Σήμερα όμως χρησιμοποιείται αποκλειστικά η πρώτη πηγή, μια και το ορυκτό πετρέλαιο της φύσης απαιτεί τη μικρότερη δυνατή επεξεργασία πριν την παράδοση του στο διυλιστήριο. Το ορυκτό υλικό των άλλων τριών πηγών απαιτεί επεξεργασία πριν τη διύλιση για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών, όπως το  $N_2$ , S, As, Hg, Ca, Ph, καθώς επίσης και επεξεργασία για τον εμπλουτισμό του σε υδρογόνο (υδρογόνωση). Αξίζει να αναφέρουμε ότι η εξόρυξη των δυο τελευταίων ορυκτών είναι αρκετά δύσκολη. Πέρα όμως από την πηγή προέλευσης του, το αργό πετρέλαιο περιέχει ένα μεγάλο αριθμό υδρογονανθράκων και άλλων ουσιών, όπως αέρια, ιξώδη ρευστά ή κηρώδεις ουσίες. Στο διυλιστήριο το αργό πετρέλαιο, μέσω απόσταξης, διαχωρίζεται σε διάφορα κλάσματα τα οποία, μετά την κατάλληλη χημική επεξεργασία, μετατρέπονται σε καύσιμα και διάφορα άλλα προϊόντα. Η απόσταξη επιτυγχάνεται μέσω επιλεκτικού βρασμού και τα διάφορα προϊόντα διαχωρίζονται ανάλογα με την πτητικότητα τους. Οι κυριότεροι υδρογονάνθρακες του πετρελαίου είναι :

Οι παραφίνες. Οι παραφίνες, ή αλκάνια, είναι μόρια, όπου τα άτομα του άνθρακα είναι συνδεδεμένα με απλούς δεσμούς. Οι υπόλοιποι δεσμοί είναι με υδρογόνα. Λέγονται και κορεσμένοι υδρογονάνθρακες επειδή δεν έχουν διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Ο αριθμός των ατόμων άνθρακα καθορίζεται με ένα πρόθεμα, για ένα άτομο : μεθ-, για δυο άτομα : αιθ-, για τρία : προπ-, για τέσσερα : βουτ-. Οι παραφίνες ονομάζονται επίσης και αλκάνια, απ' όπου και προέρχεται η κατάληξη των υδρογονανθράκων της κατηγορίας αυτής, όπως π.χ. μεθ-άνιο. Ο γενικός χημικός τύπος είναι  $C_nH_{2n+2}$ . Παραδείγματα παραφινών ευθείας αλυσίδας είναι το μεθάνιο  $CH_4$  και το οκτάνιο  $C_8H_{18}$ .

Το ισοοκτάνιο είναι ένα παράδειγμα ισομερούς του οκτανίου, έχει δηλαδή τον ίδιο αριθμό ατόμων με το οκτάνιο, αλλά διαφορετική διάταξη

στο χώρο. Γι' αυτό το λόγο το οκτάνιο λέγεται και κανονικό οκτάνιο ( n-octane).

Οι ολεφίνες. Οι ολεφίνες, ή αλκένια, είναι μόρια με ένα ή περισσότερους διπλούς δεσμούς άνθρακα. Οι μονολεφίνες έχουν ένα διπλό δεσμό, ο γενικός τους τύπος είναι  $C_nH_{2n}$ , με  $n \geq 2$  και η κατάληξη που παίρνουν στα ονόματά τους είναι -ένιο, για παράδειγμα αιθένιο  $C_2H_4$  και οκτένιο  $C_8H_{16}$ .

Στις ολεφίνες τα ισομερή επιτυγχάνονται είτε με πρόσθεση ενός μεθυλίου ( $-CH_3$ ) είτε μετακινώντας το διπλό δεσμό χωρίς όμως μεταβολή της διάταξης των ατόμων του άνθρακα. Οι ολεφίνες με παραπάνω από δυο διπλούς δεσμούς είναι ανεπιθύμητα συστατικά των καυσίμων λόγω των προβλημάτων που αντιμετωπίζονται κατά την αποθήκευσή τους. Κατά συνέπεια, αποδιυλίζονται εξ' αρχής κι έτσι δε συναντώνται στις βενζίνες και τα καύσιμα Diesel.

Οι ακετυλίνες. Οι ακετυλίνες, ή αλκίνια, έχουν δομή ανοιχτής αλυσίδας με ένα τριπλό δεσμό και γενικό τύπο  $C_nH_{2n-2}$  και είναι πολύ ενεργές ουσίες.

Οι διολεφίνες. Οι διολεφίνες είναι πολυακόρεστες συνθέσεις ανοιχτής αλυσίδας με δυο διπλούς δεσμούς.

Οι ναφθένες. Οι ναφθένες, ή κυκλοπαραφίνες, έχουν τον ίδιο γενικό τύπο με τις ολεφίνες, αλλά δεν έχουν διπλούς δεσμούς. Το πρόθεμα κυκλο- οφείλεται στη δακτυλιοειδή δομή τους και είναι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες.

Αρωματικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες. Είναι εκείνοι με γενικό τύπο  $C_nH_{2n-6}$  και έχουν διπλούς δεσμούς ατόμων άνθρακα στους δακτυλίους τους.

Επειδή υπάρχουν διπλοί δεσμοί, σε κάθε δεύτερο δεσμό, μεταξύ των ατόμων C, τα μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων διασπώνται δύσκολα και γι' αυτό είναι επιθυμητοί στις βενζινομηχανές, αφού

αυξάνουν τον αριθμό των οκτανίων. Όμως στους κινητήρες Diesel είναι σαφώς ανεπιθύμητοι.

Οι αλκοόλες. Προέρχονται από τους υδρογονάνθρακες αντικαθιστώντας ένα άτομο υδρογόνου με το υδροξύλιο -OH. Ο γενικός τους τύπος είναι R-OH, όπου R είναι μια γενική ομάδα που ενώνεται με το υδροξύλιο. Οι αλκοόλες, σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, έχουν χαμηλότερες θερμότητες καύσης μιας κι έχουν ένα άτομο οξυγόνου στο μόριό τους. Οι φαινόλες προέρχονται από την αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου -H του δακτυλίου ενός αρωματικού υδρογονάνθρακα με υδροξύλιο -OH. Οι αιθέρες είναι ισομερή των αλκοολών με τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα C.

Οι αλκοόλες, και ιδιαίτερα η μεθανόλη (CH<sub>3</sub>OH) παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, γιατί είναι καύσιμα υψηλών οκτανίων και μπορούν να παραχθούν από εξαερίωση άνθρακα.

Όμως τα κλάσματα του αργού πετρελαίου, όπως ήδη είπαμε, μπορούν μέσω χημικής επεξεργασίας να μετατραπούν σε άλλα ή να βελτιωθούν. Κάτι τέτοιο μπορεί να συμβεί για παράδειγμα με την αλκυλίωση.

Η αλκυλίωση χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων της βενζίνης με την πρόσθεση αλκυλίων, δηλαδή την πρόσθεση (-CH<sub>3</sub>) στο βασικό μόριο. Για τον ίδιο σκοπό ελαφρές ολεφίνες αντιδρούν με ισοβουτάνιο, παρουσία καταλύτη. Για παράδειγμα, το ισοοκτάνιο προκύπτει από την αντίδραση του βουτανίου με ισοβουτάνιο. Η διαδικασία είναι αρκετά οικονομική λόγω χαμηλής θερμοκρασίας και πίεσης (275 K και 3atm).

Επίσης, για τη βελτίωση των κλασμάτων του πετρελαίου έχουμε και την καταλυτική διάσπαση. Κατά την καταλυτική διάσπαση λαβαίνει χώρα διάσπαση των μορίων, πράγμα το οποίο συντελεί στη μετατροπή των αποσταγμάτων σε νάφθες, για χρήση στη βενζίνη. Τα παράγωγα της

νάφθας, που προέρχονται από την καταλυτική διάσπαση, είναι βενζίνες υψηλών οκτανίων, αλλά η όλη διαδικασία είναι αρκετά ακριβή λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών.

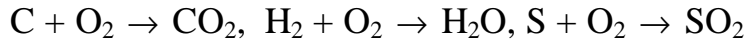
Υπάρχουν όμως και τα εναλλακτικά καύσιμα, τα οποία δεν είναι απαραίτητα υδρογονάνθρακες, αλλά και καύσιμα προερχόμενα από πηγές εκτός του ορυκτού πετρελαίου. Τέτοια καύσιμα, διαφορετικά από τους υγρούς υδρογονάνθρακες, είναι η αμμωνία, η ασετυλίνη, η υδραζίνη και τα slurries (κονιορτοποιημένος άνθρακας αναμειγμένος με νερό, αλκοόλ ή άλλο υγρό υδρογονάνθρακα). Αυτά όμως τα καύσιμα έχουν μικρή εμβέλεια χρήσης στις σύγχρονες μηχανές καύσης.

Ένα σοβαρό πρόβλημα με τα εναλλακτικά καύσιμα είναι η αποθήκευση και διανομή τους, γιατί όπως το υδρογόνο για παράδειγμα, είναι εξαιρετικά εύφλεκτα υλικά. Το υδρογόνο, το μεθάνιο, το προπάνιο και η αλκοόλη είναι κατάλληλα κυρίως για καύσιμα σε βενζινομηχανές και με εξαίρεση το υδρογόνο, του οποίου η χρήση σε μηχανές έχει αρχίσει να τίθεται σε εφαρμογή με τη νέα τεχνολογία, αλλά σε μικρή εμβέλεια επίσης. Στη Βραζιλία χρησιμοποιείται η αιθανόλη που παράγεται εύκολα από την παραγωγή ζαχαροκάλαμου. Στις Η.Π.Α. όμως μελέτες έδειξαν ότι η παραγωγή αιθανόλης απαιτεί περισσότερη ενέργεια από την ενέργεια της παραγόμενης αιθανόλης. Ένα άλλο καύσιμο που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η μεθανόλη ή οποία παράγεται από τον ορυκτό άνθρακα και έχει υψηλό αριθμό οκτανίων, πράγμα που την καθιστά κατάλληλη για την κατασκευή βενζινοκινητήρων υψηλού βαθμού συμπίεσης.

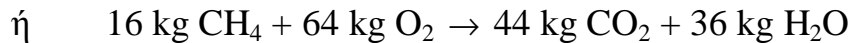
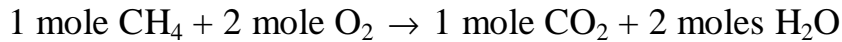
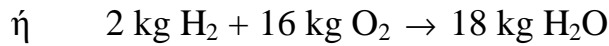
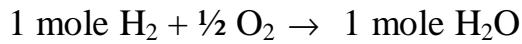
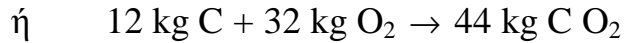
## **2.5 Στοιχειομετρία και σύνθεση καυσαερίων**

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

Οι βασικές αντιδράσεις για μια πλήρης καύση είναι :



Για τα βασικά στοιχεία των συνηθισμένων καυσίμων έχουμε :



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

Για παράδειγμα, για 1 mole ενός υδρογονάνθρακα της μορφής  $C_aH_\beta S_\zeta$  απαιτούνται  $(a + \beta/2 + \zeta)$  moles  $O_2$ . Αν το καύσιμο περιέχει και  $O_2$ , είναι δηλαδή της μορφής  $C_aH_\beta S_\gamma O_\zeta$  τότε απαιτούνται  $(a + \beta/2 + \gamma - \zeta/2)$  moles  $O_2$ . Συνήθως η καύση γίνεται με το  $O_2$  του αέρα, ο οποίος περιέχει 20,99%  $O_2$  και 79,01%  $N_2$ , ενώ το Μοριακό του Βάρος θεωρείται ίσο με  $MB_{\alpha\epsilon\rho\alpha} = 28,967$ . Επομένως για κάθε mole  $O_2$  χρειαζόμαστε  $79,01/20,99 = 3,76$  mole  $N_2$ . Άρα για κάθε kg  $O_2$  χρειαζόμαστε  $0,768/0,232 = 3,31$  kg  $(N_2)/\text{kg } (O_2)$ . Για ένα καύσιμο της μορφής  $C_aH_\beta S_\gamma O_\zeta$  το στοιχειομετρικό ποσό του αέρα είναι :  $(a + \beta/2 + \gamma - \zeta/2) = 4,764$  moles αέρα. Επειδή το Μοριακό Βάρος του καυσίμου είναι :  $MB_{\text{καυσίμου}} = [12a + \beta + 32(\zeta + \gamma)/2]$  κι ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα/καυσίμου δίνεται ως :

$$A/F = \frac{28,967(a + \frac{b}{4} + g - \frac{z}{2})4,764}{12a + b + 32(g + \frac{z}{2})} \frac{\text{kg}\alpha\epsilon\rho\alpha}{\text{kg}\text{καυσίμου}}$$

$$A/F = \frac{138(a + \frac{b}{4} + g - \frac{z}{2})4,764}{12a + b + 32(g + \frac{z}{2})} \frac{\text{kg}\alpha\epsilon\rho\alpha}{\text{kg}\text{καυσίμου}}$$

Για τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες (παραφίνες) που είναι τα κύρια συστατικά του εξαγόμενου, από τις πηγές, πετρελαίου και που έχουν μορφή  $C_aH_{2a+2}$

$$A/F = \frac{138(a + \frac{a+1}{2})}{12a + 2a + 2} = 34,5 \frac{3a+1}{7a+1}$$

και για αρκετά μεγάλο  $a$  έχουμε σχεδόν πάντα  $A/F = 15$ .

Όταν όμως δίνεται η περιεκτικότητα του καυσίμου κατά βάρος τότε το απαιτούμενο  $O_2$  είναι :

$$32 \left( \frac{m_C}{12} + \frac{m_H}{2} + \frac{m_S}{32} - \frac{m_O}{32} \right) \frac{kgO_2}{kgkausimou}$$

επομένως ο λόγος

$$A/F = \left( \frac{m_C}{12} + \frac{m_H}{2} + \frac{m_S}{32} - \frac{m_O}{32} \right) 32 * 4,31 \frac{kg aera}{kgkausimou}$$

Οι αριθμοί  $m_C/12$  κτλ εκφράζουν τον αριθμό των moles του κάθε στοιχείου ανά kg καυσίμου. Αν μας δίνεται η κατά βάρος αναλογία  $m_C$ ,  $m_H$ ,  $m_S$ ,  $m_O$  τότε η ανά mole περιεκτικότητα είναι  $n_C = m_C/12$ ,  $n_S = m_S/32$ . Επίσης

$$m_C = \frac{12a}{M_{kausimou}}, m_H = \frac{b}{M_K}, m_S = \frac{32g}{M_K}, m_O = \frac{16z}{M_K}$$

π.χ. για την προπανάλη  $C_3H_8O$  έχουμε  $m_C = 12*3/60$ ,  $m_H = 8/60$ ,  $m_O = 16/60$ .

## 2.6 Υγρά και μίγματα αερίου-ατμών-υγρού

Ο υπολογισμός των θερμοδυναμικών διαδικασιών της έγχυσης καυσίμου ή νερού, της ανάμιξης καυσίμου-αερίου, η συμπύκνωση του νερού είναι σε γενικά πολύπλοκη. Μπορούμε όμως να κάνουμε μερικές απλοποιήσεις που είναι και αρκετά ακριβείς. Για παράδειγμα τα συμπιεσμένα και κορεσμένα υγρά είναι ασυμπίεστα ρευστά, οι



κορεσμένοι και υπέρθερμοι ατμοί είναι ιδανικά αέρια. Για συμπιεσμένα ρευστά συνεπώς έχουμε  $u=u_f(T)$  και  $s=s_f(T)$  όπου  $u_f, s_f$  αναφέρονται στο κορεσμένο υγρό σε θερμοκρασία  $T$ . Επίσης η ενθαλπία μιας ασυμπιεστη ουσίας εξαρτάται μόνο από την πίεση και μπορούμε να γράψουμε :

$$h=h_f^0(T) - (P - P_{atm})u$$

όπου  $h_f$  είναι η ενθαλπία στην ατμοσφαιρική πίεση,  $u=u^0(T_i)$  ο ειδικός όγκος του συμπιεσμένου υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και  $T_i$  είναι η αρχική θερμοκρασία της διαδικασίας που αναλύουμε. Μπορούμε να εισάγουμε την ενθαλπία εξάτμισης στην πίεση κορεσμού και να γράψουμε :

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

όπου  $h_{fg} = h_{fg}(T_i)$ . Επειδή είναι  $|P - P_{atm}| u \ll |h_{fg}|$  και  $|P u| \ll |h|$  μπορούμε να γράψουμε αρκετές φορές  $h \approx h_g - h_{fg}$  και  $u = h$ .

Ο πίνακας 2.2 δίνει τις διάφορες θερμότητες και ειδικούς όγκους ορισμένων καυσίμων σε  $T = 298 \text{ K}$  ενώ ο πίνακας 2.3 δίνει τις διάφορες θερμότητες και ειδικούς όγκους για το οκτάνιο και για διαφορετικές θερμοκρασίες. Ο πίνακας 2.4 δίνει θερμοδυναμικά στοιχεία για την αλλαγή φάσης διάφορων ουσιών.

Όταν έχουμε μίγματα αερίων σε επαφή με την υγρή φάση υποθέτουμε :

- 1) το υγρό δεν περιέχει διαλυμένο αέριο
- 2) τα αέρια είναι ιδανικά και
- 3) κατά την ισορροπία η μερική πίεση των ατμών του υγρού είναι ίση με την πίεση του κορεσμού στ θερμοκρασία του μίγματος.

Αν ορίσουμε με  $x$  την ποιότητα της συμπυκνωμένης ουσίας, δηλαδή το λόγο του ατμού προς τον ατμό και το υγρό, η ενθαλπία του συστήματος μπορεί να γραφεί :

$$H = (1-x)m_1(h_{g,1} - h_{fg}) + xm_1h_1 + \sum_1^n m_i h_i$$

ή

$$h = \sum_1^n x_i h_i$$

και το  $i$  επιλέγεται έτσι ώστε για  $i = 1$  να αντιστοιχεί στην συμπυκνωμένη ουσία και για  $i = 2 = \dots = n$  σε όλα τα άλλα αέρια. Παρομοίως ο όγκος του συστήματος είναι :

$$V = (1-x)m_1(u_{g,1} - u_{fg}) + xm_1u_g + \sum_2^n m_i u_i$$

και

$$u = \sum_1^n x_i u_i - (1-x)x_i u_{fg}$$

και τα  $u_i$  υπολογίζονται στην ολική πίεση. (νόμος Amagat – Ludac).

FORMULA	NAME	$h_g^0$ (kJ/mole)	$h_{fg}$ (kJ/mole)	$P_{sat}$ (bar)	$v^0$ (cm <sup>3</sup> /g)
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	Nitromethane	- 74.73	38.37	0.050	0.879
CH <sub>4</sub> O	Methanol	- 201.17	37.92	0.186	1.264
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanol	- 234.81	42.34	0.084	1.267
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Ethyl ether	- 152.21	26.53	0.713	1.413
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-pentane	- 146.00	26.44	0.710	1.597
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexane	- 167.19	31.49	0.242	1.514
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	+ 82.93	34.02	0.129	1.138
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Gasoline <sup>b</sup>	- 267.12	38.51	"	1.449
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octane	- 208.45	41.51	0.022	1.423
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	Isocane	- 224.14	35.11	0.071	1.445
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Ethylbenzene	+ 29.29	42.01	0.013	1.153
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-dodecane	- 290.87	61.32	< 0.001	1.336
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Tetradecane	- 332.13	71.24	< 0.001	1.311
C <sub>14.4</sub> H <sub>24.4</sub>	T-T diesel fuel <sup>b</sup>	- 100.00	74.08	"	1.176
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	Hexadecane (cetane)	- 373.34	81.14	< 0.001	1.293
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	Nonadecane	- 435.14	95.03	< 0.001	1.286
H <sub>2</sub> O	Water	- 241.83	44.02	0.031	1.000

Πίνακας 2.2 Θερμοδυναμικά δεδομένα διάφορων υγρών καυσίμων

T (K)	$h_{fg}$ (kJ/mole)	$P_{sat}$ (bar)	$v^0$ (cm <sup>3</sup> /g)
298	41.50	0.018	1.432
325	39.99	0.075	1.479
350	38.22	0.211	1.527
375	36.45	0.503	1.579
400	34.46	1.058	1.639
425	32.35	2.003	1.708
450	30.07	3.500	1.789
475	27.49	5.707	1.890
500	24.32	8.837	2.022
550	20.35	13.21	2.214

Πίνακας 2.3 Θερμοδυναμικά δεδομένα οκτανίου (βενζίνης)

Substance	Process	Pressure (Torr)	Temperature (K)	$\Delta_r H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta_r S^\circ$ (cal/mole K)	$\Delta_r C_p^\circ$ (cal/mole K)
$C_2H_4O$ (ethylene oxide)	c → l	760	160.71	1.236	7.69	1.45
	l → g		283.72	6.101	21.50	-9.7
$C_2H_6O$ (dimethylether)	c → l	760	171.66	1.180	8.96	6.8
	l → g		248.34	3.141	20.70	-10.6
$C_2H_5OH$ (ethanol)	c → l	760	158.6	1.200	7.57	5.70
	l → g		351.7	9.27	26.22	
$CH_2ON_2$ (urea)	c → l	760	405.8	3.60	4.9	
$CH_3O_2N$ (nitromethane)	c → l	760	244.78	2.319	9.47	
	l → g		374.0			
$CH_3O_2N$ (methyl nitrite)	l → g	760	255	5.0	19.7	
$CH_3O_2N$ (methyl nitrate)	l → g	760	339.7	7.8	23.0	
$CH_3O_2N$ (nitroethane)	c → l	17	38			
	l → g		293	9.1	31	
$C_2H_5O_2N$ (ethyl nitrite)	l → g	760	290.1	6.64	22.9	
$C_2H_5O_2N$ (ethyl nitrate)	c → l	760	171			
	l → g		361.9			
$C_2H_4(O_2N)_2$ (glycol dinitrate)	c → l	19	230.9	4.5	18	
	l → g		378			
$C(NO_2)_4$ (tetranitromethane)	c → l	760	286			
	l → g		398.9	9.1	23	
CO	l → g	760	81.67	1.444	17.68	
CO <sub>2</sub>	l → g	760	194.68	6.031	30.98	
Cl <sub>2</sub>	c → l	760	172.18	1.531	8.892	2.75
	l → g		239.11	4.878	20.4	-8.76
ClF	l → g	760	172.9	5.34	30.88	
Cl <sub>2</sub> O	l → g	760	354.7	7.88	22.2	
F <sub>2</sub>	c → l	760	55.20	0.372	6.74	1.86
	l → g		85.74	1.51	17.7	4.27
F <sub>2</sub> O	l → g	760	128.3	2.65	20.7	
H <sub>2</sub>	c → l	760	54.0	13.96	0.028	2.0
	l → g		20.39	0.216	10.6	1.9
HBr	c → l	760	186.30	0.5751	3.087	1.64
	l → g		206.44	4.210	20.39	-3.37
HCl	c, l → l	760	158.97	0.4760	2.994	2.10
	l → g		188.13	3.86	20.5	-7.14
HCN	l → g	760	298.86	6.021	20.17	
	c → l		190.09	1.094	15.756	2.55
HF	c → l	760	293.1	1.8	6.1	10.9
	l → g					

Substance	Process	Pressure (Torr)	Temperature (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S$ (cal/mole K)	$\Delta C_p$ (cal/mole K)
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>c</i> → <i>l</i>	139.78	261.96	3.502	13.368	6.12
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	294.31	9.110	30.954	
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<i>c</i> → <i>g</i>	760	305.6	13.6	44.50	
NO <sub>2</sub> F	<i>c</i> → <i>l</i>		107.2			
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	200.8	4.31	21.46	
NO <sub>3</sub> F	<i>c</i> → <i>l</i>		92			
	<i>l</i> → <i>g</i>	103	193			
O <sub>2</sub>	<i>c, l</i> → <i>l</i>	1.1	54.39	0.1063	1.95	1.74
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	90.19	1.6299	18.07	-6.00
O <sub>3</sub>	<i>l</i> → <i>g</i>	760	162.65	2.59	15.92	
Br <sub>2</sub>	<i>c</i> → <i>l</i>	760	265.9	2.52	9.48	0.9
	<i>l</i> → <i>g</i>	214	298.16	7.34	24.6	
C	<i>c</i> → <i>g</i>	760	4620			
CH <sub>4</sub>	<i>c</i> → <i>l</i>	87.7	90.68	0.225	2.48	
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	111.67	1.955	17.51	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ethyne, acetylene)	<i>c</i> → <i>l</i>	900	191.7	0.9	5	
	<i>l</i> → <i>g</i>	900	191.7	4.2	22	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ethene, ethylene)	<i>c</i> → <i>l</i>	0.9	103.97	0.8008	7.702	
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	169.45	3.237	19.10	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ethane)	<i>c</i> → <i>l</i>	0.006	89.89	0.6829	7.597	2.2
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	184.53	3.517	19.06	-11.5
CHF <sub>3</sub> (trifluoro- methane)	<i>c</i> → <i>l</i>		113			
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	189.0	4.4	2.3	
CH <sub>3</sub> N (methylamine)	<i>c</i> → <i>l</i>		179.70	1.466	8.16	
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	266.84	6.17	23.1	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N (dimethylamine)	<i>c</i> → <i>l</i>		180.97	1.420	7.85	9.81
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	280.0	6.33	22.6	17.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> (2-dimethyl hydrazine)	<i>c</i> → <i>l</i>		154.9			
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	253.9	5.85	23.0	
CH <sub>3</sub> O (methanol)	<i>c, l</i> → <i>l</i>		175.26	0.757	4.32	4.2
	<i>l</i> → <i>g</i>	760	317.9	8.43	24.95	
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (methyl hydrogen peroxide)	<i>l</i> → <i>g</i>	34	298	7.9	26.5	

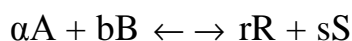
Substance	Process	Pressure (Torr)	Temperature (K)	$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S$ (cal/mole K)	$\Delta C_p$ (cal/mole K)
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	c → l	139.78	261.96	3.502	13.368	6.12
	l → g	760	294.31	9.110	30.954	
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	c → g	760	305.6	13.6	44.50	
NO <sub>2</sub> F	c → l		107.2			
	l → g	760	200.8	4.31	21.46	
NO <sub>3</sub> F	c → l		92			
	l → g	103	193			
O <sub>2</sub>	c, l → l	1.1	54.39	0.1063	1.95	1.74
	l → g	760	90.19	1.6299	18.07	-6.00
O <sub>3</sub>	l → g	760	162.65	2.59	15.92	
Br <sub>2</sub>	c → l	760	265.9	2.52	9.48	0.9
	l → g	214	298.16	7.34	24.6	
C	c → g	760	4620			
CH <sub>4</sub>	c → l	87.7	90.68	0.225	2.48	
	l → g	760	111.67	1.955	17.51	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ethyne, acetylene)	c → l	900	191.7	0.9	5	
	l → g	900	191.7	4.2	22	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ethene, ethylene)	l → g	760	189.2	5.1	27	
	c → l	0.9	103.97	0.8008	7.702	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (ethane)	l → g	760	169.45	3.237	19.10	
	c → l	0.006	89.89	0.6829	7.597	2.2
CHF <sub>3</sub> (trifluoro- methane)	l → g	760	184.53	3.517	19.06	-11.5
	c → l		113			
CH <sub>3</sub> N (methylamine)	l → g	760	179.70	1.466	8.16	
	c → l		266.84	6.17	23.1	
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N (dimethylamine)	l → g	760	180.97	1.420	7.85	9.81
	c → l		280.0	6.33	22.6	17.1
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> (2-dimethyl hydrazine)	l → g	760	354			
CH <sub>2</sub> O (formaldehyde)	c → l		154.9			
	l → g	760	253.9	5.85	23.0	
CH <sub>4</sub> O (methanol)	c, l → l		175.26	0.757	4.32	4.2
	l → g	760	337.9	8.43	24.95	
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (methyl hydrogen peroxide)	l → g	34	298	7.9	26.5	

Πίνακας 2.4 Θερμοδυναμικά δεδομένα για αλλαγή φάσης

## 2.7 Χημική κινητική και ισορροπία, ο νόμος δράσης των μαζών και οι σταθερές ισορροπίας

Ο νόμος δράσης των μαζών λέει ότι ο ρυθμός με τον οποίο συμβαίνει μια αντίδραση ( $\omega$ ) είναι ανάλογος του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και η σταθερά αναλογίας λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ( $k$ ).

Έστω η αντίδραση



για την πρόσθιας φοράς αντίδραση :  $\omega_f = k_f C_A^a C_B^b$  ( $\omega_f$  σε  $\text{kgr/m}^3\text{sec}$  ή  $\text{moles/m}^3\text{sec}$ ).

Σε κατάσταση ισορροπίας :  $\omega_f = \omega_b$  και επομένως :  $k_f C_A^a C_B^b = k_b C_R^r C_S^s$ .

Για την αντίστροφη αντίδραση :  $\omega_b = k_b C_R^r C_S^s$ .

Ο λόγος

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

λέγεται σταθερά ισορροπίας (equilibrium constant). Η σταθερά  $k_C$  γράφεται παραγοντικά

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

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

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

Τα  $a, b, r, s$  λέγονται στοιχειομετρικοί συντελεστές.

Δυο ιδιότητες που γνωρίζουμε από τη θερμοδυναμική είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs,  $F$ , όπου  $F = H - TS$ , σε κατάσταση ισορροπίας υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία ισχύει  $dF_{T,P} = 0$ , και η ελεύθερη ενέργεια Helmholtz,  $A$ , όπου  $A = U - TS$ , και σε κατάσταση ισορροπίας υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία ισχύει  $dA_{V,T} = 0$ . Επί πλέον στον πίνακα 2.5 δίνονται οι αναγκαίες συνθήκες για χημική ισορροπία. (criteria of chemical equilibrium).

Variables Held Constant	Criteria for Thermodynamic Equilibrium in a Closed System
$p$	$dH - T dS = dG + S dT = 0$
$V$	$dU - T dS = dA + S dT = 0$
$T$	$d(U - TS) + p dV = dG - V dp = dA - p dV = 0$
$S$	$dU + p dV = dH - V dp = 0$
$p, T$	$dG = 0$
$V, T$	$dA = 0$
$p, S$	$dH = 0$
$V, S$	$dU = 0$
$S, U$ or $A, T$	$dV = 0$
$A, V$ or $G, p$	$dT = 0$
$U, V$ or $H, p$	$dS = 0$
$G, T$ or $H, S$	$dp = 0$

Πίνακας 2.5 Κριτήρια θερμοδυναμικού ισοζυγίου για κλειστά συστήματα.

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

$$\Delta F_{R,298}^0 = \sum_P (n_i \Delta f_{f,298}^0)_P - \sum_R (n_j \Delta f_{f,298}^0)_R$$

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

$$\Delta f_R^0 = -RT \ln \left( \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \right)$$

όπου  $p_a, p_b, p_r, p_s$  είναι οι μερικές πιέσεις των συστατικών A, B, R, S αντίστοιχα. Η ποσότητα :

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

προέρχεται από τη σχέση της αύξησης της εντροπίας λόγω της μεταβολής των πιέσεων των συστατικών (λόγω ανακατάταξης). Η  $K_p$  ονομάζεται σταθερά ισορροπίας υπό σταθερή πίεση και είναι ανεξάρτητη της ολικής πίεσης του μίγματος, αλλά είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας του. Η μερική πίεση του συστατικού  $i$  εκφράζεται ως  $p_i = x_i P$  όπου  $x_i$  είναι το κλάσμα των moles και  $P$  η ολική πίεση. Αντικαθιστώντας στη σχέση του  $K_p$  έχουμε :

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

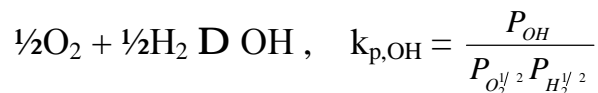
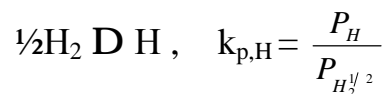
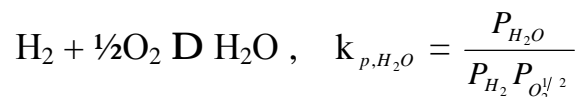
όταν  $r + s + a + b = 0$ , η σταθερά  $k_p$  είναι και αυτή ανεξάρτητη από την ολική πίεση του μίγματος. Επειδή  $P/\sum n_i = RT/V$  η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφτεί και ως εξής :

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

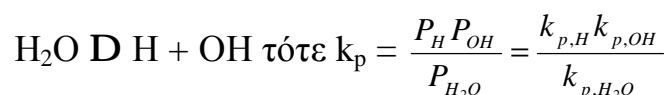
ή χρησιμοποιώντας την έκφραση της συγκέντρωσης  $C$  :

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

Αν γνωρίζουμε το  $\Delta f_R$  (KJ/mole) μιας χημικής αντίδρασης με συνθήκες ισοροπίας στην αρχή και το τέλος, τότε μπορούμε να υπολογίσουμε και τις σταθερές  $k_p$ ,  $k_n$ ,  $k_c$ . Στην πράξη δίνονται από ειδικούς πίνακες οι τιμές του  $k_p$  μερικών βασικών χημικών εξισώσεων. Οι τιμές των  $k_p$ ,  $k_n$ ,  $k_c$  υπολογίζονται από τις τιμές αυτές για μια σειρά άλλων χημικών αντιδράσεων που μπορούν να προέλθουν από το συνδυασμό των βασικών αντιδράσεων. Για παράδειγμα, έστω οι αντιδράσεις που αφορούν στο σχηματισμό βασικών ουσιών και φαίνονται παρακάτω :

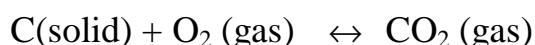


Τώρα, αν θέλουμε να υπολογίσουμε τη σταθερά  $k_p$  της αντίδρασης που περιέχει τις τρεις παραπάνω ουσίες :





Αν η αντίδραση περιέχει ουσία που δεν εξατμίζεται πλήρως αλλά βρίσκεται με άλλη ουσία στη φάση της συμπύκνωσης, όπως στην εξίσωση :



χρησιμοποιείται η σχέση :  $k_p(T)P_{\text{vp,c}}(T) = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = k_p$ . Εδώ η  $P_{\text{vp,c}}(T)$  είναι η πίεση των κορεσμένων ατμών του άνθρακα (C) στη θερμοκρασία T. Αυτό συμβαίνει γιατί στην καύση των ουσιών αυτών η αντίδραση γίνεται μεταξύ του αέριου οξειδωτή και των κορεσμένων ατμών του στερεού καυσίμου το οποίο εξατμίζεται λόγω της πολύ υψηλής θερμοκρασίας.

## **2.8 Τρόποι καθορισμού και περιγραφής των κλασμάτων μάζας των αντιδρώντων**

Ο λόγος της μάζας του καυσίμου προς αυτήν του οξειδωτικού είναι F/O.

Ο σχετικός λόγος καυσίμου προς οξειδωτικό, ή λόγος ισοδυναμίας ορίζεται, ως ο λόγος του πραγματικού λόγου (F/O) προς το στοιχειομετρικό λόγο, δηλαδή αυτόν όπου όλα τα προϊόντα είναι στην πιο σταθερή τους μορφή) και συμβολίζεται με το γράμμα Φ :

$$\Phi = \frac{(F/O)}{(F/O)_{at}}$$

Για πλούσιες συνθήκες έχουμε  $1 < \Phi < \infty$

Για στοιχειομετρικές συνθήκες έχουμε  $\Phi = 1$

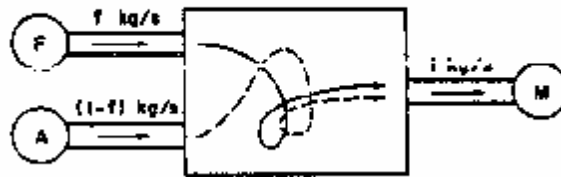
Για φτωχές συνθήκες έχουμε  $0 < \Phi < 1$

Η παράμετρος  $\gamma^x$  ορίζεται ως εξής :

$$\gamma^x = \frac{(F/O)}{(F/O) + (F/O)_{st}}$$

και εξυπηρετεί τον ίδιο σκοπό όπως το Φ αλλά το  $\gamma^x$  είναι περιορισμένο από το 0 ως το 1. Το κλάσμα μίγματος είναι μια παράμετρος που

χρησιμοποιείται εκτενώς όταν χειριζόμαστε προβλήματα καύσης όπου η ανάπτυξη δυο ρευμάτων παίζει το σημαντικότερο ρόλο, όπως π.χ. οι φλόγες διάχυσης. Αν έχουμε ένα ρεύμα μίγματος M το οποίο ρέει με ρυθμό 1kg/sec που αποτελείται από δυο συνιστώσες : καύσιμο (F) με ρυθμό f kg/sec και αέρα (A) με ρυθμό (1-f) kg/sec (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 Διρρευματική ανάμιξη σε θάλαμο καύσης

Κάθε εντατική ή αθροιστική ιδιότητα (ιδιότητα που εξαρτάται από τη μάζα του συστήματος, π.χ. ενθαλπία, ενέργεια κ.τ.λ.) ζ του μίγματος που προέρχεται από αυτήν τη διαδικασία ανάμιξης των δυο ρευμάτων μπορεί να γραφτεί:

$$fz_F + (1-f)z_A = z_M$$

ή

$$f = \frac{z_M - z_A}{z_F - z_A}$$

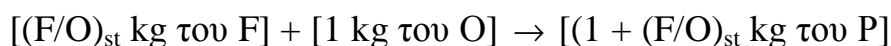
Κάθε εντατική ιδιότητα του ρευστού που είναι ελεύθερη από πηγές και απαγωγές και υπακούει την πιο πάνω σχέση ονομάζεται διατηρούμενη ιδιότητα. Εύκολα αποδεικνύεται ότι οι ακόλουθες ιδιότητες είναι διατηρούμενες ιδιότητες.  $Y_{inert}$  (το Y συμβολίζει το κλάσμα μάζας)

$$Y_F - (F/O)_{st} Y_O \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

$$Y_F + \frac{(F/O)_{st}}{1 + (F/O)_{st}} Y_P \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

$$\left(\frac{F}{O}\right)_{st} Y_O + \frac{(F/O)_{st}}{1 + (F/O)_{st}} Y_P \quad (\text{σύνθετα κλάσματα μάζας})$$

όπου  $Y_P$  είναι το κλάσμα της μάζας των προϊόντων της καύσης. Συναρτήσει των μαζών η συνολική αντίδραση μπορεί να γραφτεί :



πρέπει να σημειωθεί ότι κάθε γραμμικός συνδυασμός διατηρουμένων ποσοτήτων

$$\alpha_0 + \alpha_1 \zeta_1 + \alpha_2 \zeta_2 + \dots + \alpha_n \zeta_n$$

είναι επίσης μια διατηρούμενη ποσότητα, όπου  $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$  είναι σταθερές. Χρησιμοποιώντας το πρώτο ανωτέρω κλάσμα μάζας, τα κλάσματα μάζας του καυσίμου και του οξειδωτικού συνδέονται με το  $f$  ως εξής :

$$f = \frac{[Y_F - (F/O)_{st} Y_O]_M - [Y_F - (F/O)_{st} Y_O]_A}{[Y_F - (F/O)_{st} Y_O]_F - [Y_F - (F/O)_{st} Y_O]_A}$$

Αν το ρεύμα F περιέχει μόνο καύσιμο και το ρεύμα A μόνο οξειδωτικό, τότε έχουμε :

$$[Y_F]_A = 0, [Y_F]_F = 1, [Y_O]_F = 0$$

$$f = \frac{[Y_F - (F/O)_{st} Y_O]_M + (F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$$

Αν η χημική αντίδραση ολοκληρώνεται μέσα στο θάλαμο ανάμιξης, είτε το καύσιμο είτε το οξειδωτικό θα έχουν μηδενικές συγκεντρώσεις στην κατάσταση M. Συνεπώς η στοιχειομετρική τιμή του  $f$  είναι :

$$f = \frac{(F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$$

και

$$\text{εάν } f < f_{st}, \quad f = \frac{-(F/O)_{st} Y_{O,M} + (F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$$

$$\text{εάν } f > f_{st}, \quad f = \frac{Y_{F,M} + (F/O)_{st} Y_{O,A}}{1 + (F/O)_{st} Y_{O,A}}$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις μπορεί να διαταχθούν για να δώσουν τις ακόλουθες τιμές μετά την καύση

για  $f < f_{st}$

$$Y_{F,M} = 0$$

$$Y_{O,M} = Y_{O,A} \frac{f_{st} - f}{f_{st}}$$

για  $f > f_{st}$

$$Y_{O,M} = 0$$

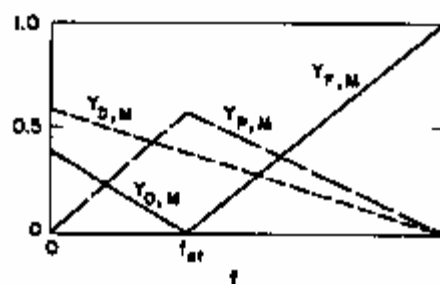
$$Y_{F,M} = \frac{f - f_{st}}{1 - f_{st}}$$

για οποιαδήποτε  $f$   $Y_{D,M} = Y_{D,A}(1 - f)$

$$Y_{P,M} = 1 - Y_{D,M} - Y_{O,M} - Y_{F,M}$$

Όπου  $Y_{D,M}$  παριστάνει το κλάσμα μάζας αραιωτικού στην Μ κατάσταση.

Η σχέση μεταξύ  $Y_O$ ,  $Y_F$ ,  $Y_P$ ,  $Y_D$ , και  $f$  στο επίπεδο που αντιστοιχεί στη περάτωση της καύσης μπορεί να παρασταθεί στο διάγραμμα του σχήματος 2.3 μέσω ευθειών γραμμών. Αυτό το διάγραμμα δεν είναι το πιο γενικό διότι το ρεύμα F μπορεί να περιέχει κάποιο αραιωτικό ενώ και τα δύο ρεύματα μπορεί να περιέχουν προϊόντα.



**Σχήμα 2.3 Μεταβολή των κλασμάτων μάζας των συστατικών μίγματος στο επίπεδο που αναπαριστά την τελειωμένη καύση.**

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Μερικές χημικές αντιδράσεις συμβαίνουν με πολύ γρήγορο ρυθμό ενώ άλλες με πολύ αργό. Η ταχύτητα των αντιδράσεων γενικά αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Στο προηγούμενο κεφάλαιο συζητήθηκαν οι καταστάσεις ενός θερμοχημικού συστήματος και πως μπορεί να υπολογιστεί η τελική κατάσταση ενός μίγματος από τη στιγμή που επικρατεί χημική ισορροπία. Εκείνο που δεν μπορούν να απαντήσουν οι υπολογισμοί ισοζυγίου είναι με ποιο τρόπο το μίγμα πηγαίνει από την αρχική στην τελική του κατάσταση και με τι ταχύτητα συμβαίνει αυτή η μεταβολή.

Η χημική κινητική ( chemical kinetics ) μελετά ποσοτικά τους ρυθμούς των χημικών αντιδράσεων και τους παράγοντες που επηρεάζουν αυτούς τους ρυθμούς. Επίσης ασχολείται και με την ερμηνεία των εμπειρικών της κινητικής σε σχέση με προτεινόμενους μηχανισμούς αντίδρασης ( reaction mechanisms ).

Οι χημικές αντιδράσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους:

- 1) αντιδράσεις αερίου φάσης
- 2) αντιδράσεις υγρής φάσης
- 3) αντιδράσεις στερεάς φάσης και
- 4) ετερογενείς αντιδράσεις που εμφανίζονται στη διεπιφάνεια δύο ουσιών διαφορετικών φάσεων.

Σε σχέση με την ταχύτητα της αντίδρασης διακρίνονται δύο κατηγορίες:

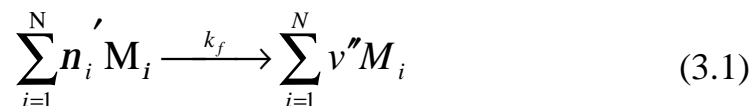
- 1) εκρηκτικές και
- 2) μη εκρηκτικές χημικές αντιδράσεις.

### 3.1 Νόμοι των χημικών αντιδράσεων.

Όλες οι χημικές αντιδράσεις είτε είναι υδρόλυση είτε είναι καύση συμβαίνουν με ένα καθορισμένο ρυθμό που εξαρτάται από τις συνθήκες του συστήματος. Οι πιο σημαντικές συνθήκες είναι:

- 1) συγκέντρωση αντιδρών ουσιών
- 2) θερμοκρασία
- 3) πίεση
- 4) παρουσία ενός καταλύτη ( catalyst ) ή ενός αναστολέα ( inhibitor ) και
- 5) επίδραση ακτινοβολίας.

Μια χημική αντίδραση ενός βήματος μπορεί να γραφεί γενικά:



Όπου  $n_i'$ ,  $n_i''$  είναι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές των αντιδρώντων και των προϊόντων,  $M_i$  είναι η κάθε χημική ουσία και  $N$  ο ολικός αριθμός των ουσιών. Εάν μια ουσία  $M_i$  δεν εμφανίζεται στα αντιδρώντα το αντίστοιχο  $n_i'$  τίθεται ίσο με μηδέν και αντιστοίχως για τα προϊόντα. Τα  $n_i$  δεν είναι απαραίτητα ακέραιοι.

Για την αντίδραση (3.1) ο ρυθμός μεταβολής της μοριακής συγκέντρωσης  $C_{M_i}$  ( moles )/(όγκο : χρόνο ) του συστατικού  $M_i$  δίνεται από:

$$w_i'' = \frac{dC_{M_i}}{dt} \quad (3.2)$$

και συσχετίζεται με το  $w_j''$  του συστατικού  $j$  μέσω

$$\frac{w_i''}{v_i' - v_i''} = \frac{w_j''}{v_j' - v_j''} = w \quad (3.3)$$

Το  $\omega$  (moles/m<sup>3</sup> s ή Kg/m<sup>3</sup> s ) ορίζεται ως ο ρυθμός αντίδρασης της χημικής αντίδρασης. Ο νόμος της Δράσης των Μαζών λέει ότι το  $\omega$  είναι ανάλογο του γινομένου των συγκεντρώσεων:

$$w = k_f \prod_{i=1}^N C_{M_i}^{v_i} \quad (3.4)$$

Και η σταθερά αναλογίας  $k_f(T)$  λέγεται ειδική σταθερά ρυθμού αντίδρασης ( specific reaction rate constant ) και εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία.

### 3.2 Ο νόμος του Arrhenious

Η ειδική σταθερά του ρυθμού αντίδρασης  $k(T)$  ορίζει την εξάρτηση του ρυθμού αντίδρασης από τη θερμοκρασία. Για ένα βασικό ή θεμελιώδες βήμα αντίδρασης ( elementary reaction step ) ο νόμος του Arrhenious λέει ότι:

$$k(T) = A(T) \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right) \quad (3.5)$$

όπου  $R_u$ : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

$E_a$ : η ενέργεια ενεργοποίησης

$A(T)$ : ο παράγων συχνότητας που προσεγγιστικά ορίζεται ως :

$$A(T) = B T^\alpha \quad (3.6)$$

όπου  $B$  είναι μια σταθερά και το  $\alpha$  μεταβάλλεται από 0 ως 1.

Επειδή η θερμοκρασία και η εξάρτηση του  $A(T)$  είναι πολύ μικρότερη από αυτή της εκθετικής συνάρτησης  $\exp(-\frac{E_a}{R_u} T)$  το  $\alpha$  συνήθως 0 και το

$B$  ονομάζεται παράγων συχνότητας. Ακόμα, επειδή  $R_u=1987$  (cal/mole K), πολλές φορές χρησιμοποιείται μια άλλη παράμετρος, τη θερμοκρασία ενεργοποίησης:  $T_a = \frac{E_a}{R_u}$

Η ευαισθησία μίας αντίδρασης στις θερμοκρασιακές μεταβολές εξαρτάται από την  $E_a$  η οποία παριστάνει την ελάχιστη ενέργεια που

πρέπει να έχουν τα συγκρουόμενα μόρια για να γίνει η αντίδραση. Το μέγεθος της  $E_a$  υπολογίζεται από τον αριθμό Arrhenious:

$$A_r = \frac{E_a}{R_u T_{\max}} = \frac{T_a}{T_{\max}} \quad (3.7)$$

όπου  $T_{\max}$ : μια μέγιστη θερμοκρασία αναφοράς μέσα στο πεδίο ροής και παίρνει τιμές μεταξύ 500 και 3000 K

$E_a$ : παίρνει τιμές μεταξύ 20 και 60 kcal/mole για μη καταλυτικές αντιδράσεις

$A_r$ : παίρνει τιμές μεταξύ 4 και 60

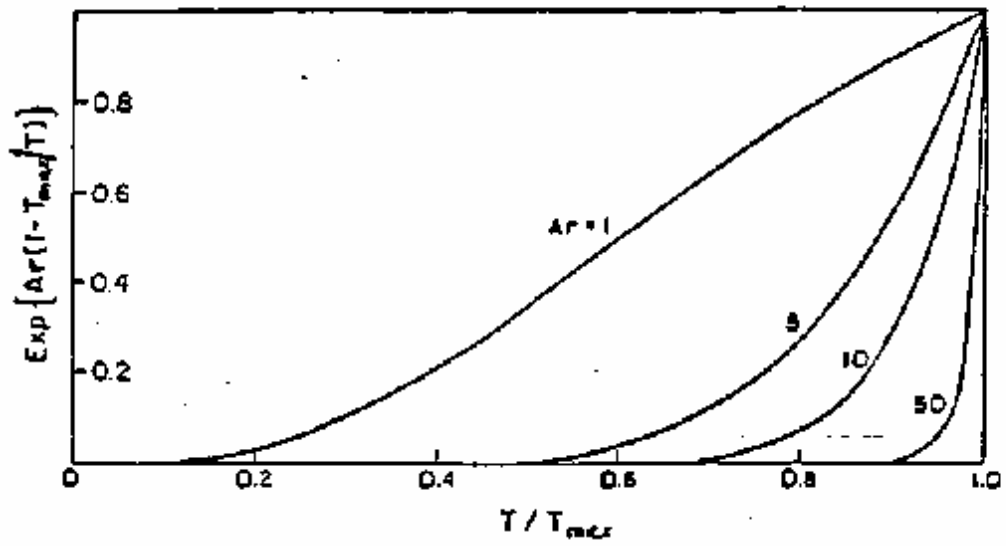
Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται το κανονικοποιημένο διάγραμμα του  $\exp[Ar(1 - T/T_{\max})]$  ως προς  $T/T_{\max}$  έτσι ώστε ο μέγιστος ρυθμός αντίδρασης να επιτυγχάνεται στη μέγιστη θερμοκρασία. Είναι εμφανές ότι για μικρά  $Ar$  ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται βαθμιαία και ομαλά από  $T = 0$  στο  $T = T_{\max}$ . Όμως για μεγάλα  $Ar$  ο ρυθμός αντίδρασης καταστέλλεται μέχρι το  $T$  να φθάσει το  $T_{\max}$  ή  $T/T_{\max} = 1$  όπου και αυξάνει πολύ γοργά. Επιπλέον το Σχήμα 3.2 δείχνει τη μεταβολή του ρυθμού αντίδρασης για ένα απλό βήμα

βήμα  $\left( \frac{dC_M}{dt} = -BC_M e^{-\frac{E_a}{R_u T}} \right)$  συναρτήσει του χρόνου. Το σχήμα δείχνει ότι

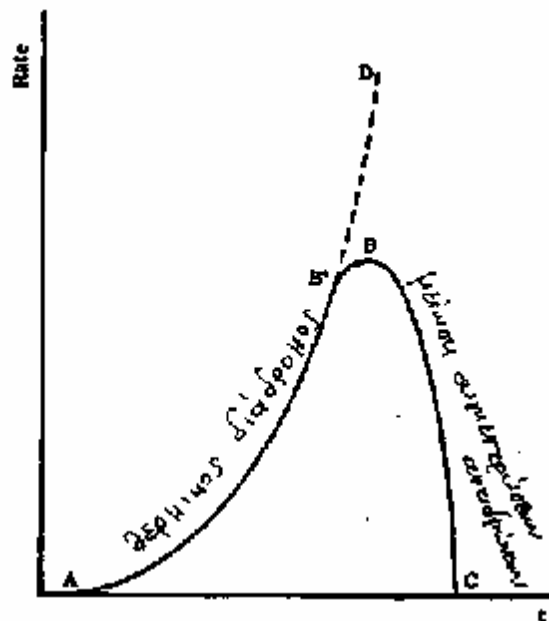
μια αντίδραση με μεγάλο  $E_a$  περιορίζεται είτε σε μικρό χρονικό διάστημα (έκρηξη) είτε σε μικρό χώρο (λεπτή ζώνη φλόγας).

Επίσης θα πρέπει να παρατηρηθεί ότι τα κινητικά δεδομένα συνήθως παριστάνονται σε διαγράμματα της μορφής  $\ln k$  συναρτήσει του  $T^{-1}$  όπου για μικρά θερμοκρασιακά διαστήματα είναι ευθείες γραμμές, Σχήμα 3.3. Στοιχεία για την ενέργεια ενεργοποίησης για διάφορα καύσιμα δίδονται στον Πίνακα 3.1.

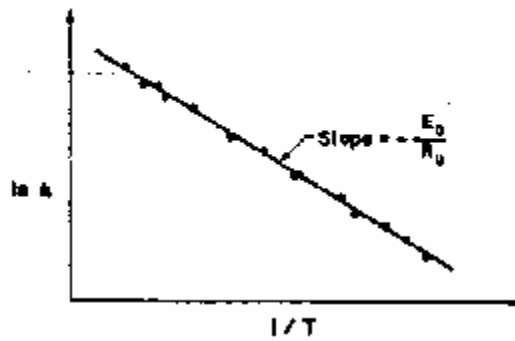




Σχήμα 3.1 Εξάρτηση της ευαισθησίας και του ρυθμού μιας αντίδρασης από το  $E_a$  και τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3.2 Μεταβολή του ρυθμού μιας αντίδρασης με το χρόνο



Σχήμα 3.3 Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ειδικής σταθεράς  $k$  από τη θερμοκρασία.

Fuel	$E_{\text{activation}}$	Fuel	$E_{\text{activation}}$
Acetaldehyde	45.4	Ethyl bromide	42.0
Acetone	55.0	Ethyl carbonate	38.4
Acetylene	31.0	Furan	43.4
Acrolein	35.5	Furfuryl alcohol	47.9
Allyl alcohol	39.6	<i>n</i> -Heptane	60.5
<i>n</i> -Amyl alcohol	48.0	<i>n</i> -Hexane	50.7
Aniline	48.0	Hydrogen	57.0
Benzaldehyde	40.0	Kerosene	46.0
Benzene	47.2	Methane	29.0
Benzyl acetate	36.2	Methyl acetate	34.8
Benzyl alcohol	44.0	Methanol	41.3
Bromobenzene	49.5	Methylene chloride	41.9
Buta gas	50.0	Methylethyl ketone	49.3
<i>n</i> -Butyl acetate	36.5	Methyl formate	30.7
<i>n</i> -Butyl alcohol	48.4	Nitroethane	42.6
Butyl phthalate	43.4	Nitromethane	39.2
Calor gas	52.0	<i>iso</i> -Octane	32.4
Carbon disulfate	27.2	paraldehyde	45.0
Carbon monoxide	78.0	40–60° Petroleum ether	45.2
Cumene	46.7	80–100° Petroleum ether	44.8†
Cyclo-hexane	46.4	100–120° Petroleum ether	42.3†
Cyclo-hexene	43.2	<i>n</i> -Propyl acetate	32.3
trans-Decalin	47.4	<i>n</i> -Propyl alcohol	45.3
<i>n</i> -Decyl alcohol	51.7	<i>iso</i> -Propyl alcohol	37.8
Diethylamine	37.0	Propylene oxide	46.4
Diethyl ether	52.5	Pyridine	31.7
<i>iso</i> -Dodecane	51.0	Styrene	31.8
Ethane	49.0	Toluene	41.0
Ethyl acetate	35.8	<i>Tri-iso</i> -Butylenes	34.8
Ethanol	42.2	Turpentine	40.6
Ethylbenzene	45.7	Xylene	34.3

Πίνακας 3.1 Ενέργειες ενεργοποίησης (kcal/mole) για καύση σε αέρα.

### 3.3 Ρυθμοί χημικών αντιδράσεων

Από της εξισώσεις (3.1), (3.2), (3.3) διαπιστώνεται ότι ο ρυθμός μεταβολής ενός συστατικού μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = \left( v_i'' - v_i' \right) w = \left( v_i'' - v_i' \right) k_f \prod_{i=1}^N C_{M_i}^{v_i'} \quad (3.8)$$

**Μοριακότητα** (molecularity) μιας αντίδρασης είναι ο αριθμός των ατόμων ή μορίων που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους στο μοριακό επίπεδο οδηγώντας την αντίδραση σε πληρότητα. Έτσι για τη αντίδραση (3.1) η μοριακότητα σε σχέση με το συστατικό  $i$  είναι  $n_i$  και  $\sum n_i'$  είναι η συνολική μοριακότητα. Ακόμη χρησιμοποιείται και ο όρος τάξη της αντίδρασης (reaction order) και για την (3.1) είναι τάξη  $v_i'$  σε σχέση με το  $M_i$  συστατικό ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι  $\sum_{i=1}^N v_i'$

### 3.4 Χημικές αντιδράσεις ενός βήματος και διαφόρων τάξεων

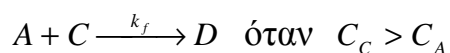
Ο νόμος του ρυθμού αντίδρασης για μια στοιχειώδη αντίδραση πρώτης τάξης  $A_2 \xrightarrow{k_f} 2A$  είναι:

$$\frac{dC_A}{dt} = 2k_f C_{A_2} = -2 \frac{dC_{A_2}}{dt}$$

Χωρίζοντας τις μεταβλητές και ολοκληρώνοντας για χρόνο από 0 ως  $t$  έχουμε:

$$\ln \left( \frac{C_{A_2,0}}{C_{A_2,t}} \right) = k_f t$$

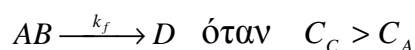
Το ίδιο ισχύει και για την αντίδραση



Οι περισσότερες αντιδράσεις είναι διμοριακές και προέρχονται από δυαδικές κρούσεις. Σε πολύπλοκες διεργασίες η κινητική δεύτερης τάξης

είναι ένδειξη ότι μια από τις διμοριακές διεργασίες ορίζει το βήμα που καθορίζει το ρυθμό.

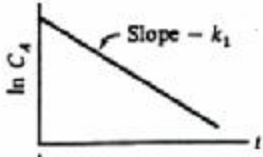
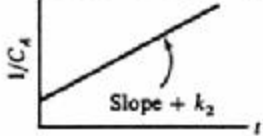
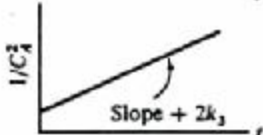
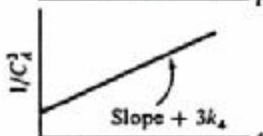
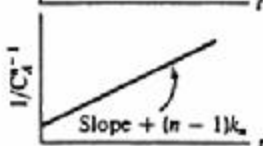
Για διμοριακές αντιδράσεις δεύτερης τάξης όπως:



Ο ρυθμός δίνεται:

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} = -\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_f C_A C_B$$

Ο πίνακας 3.2 δίνει τις χρονικές κλίμακες για αντιδράσεις διαφόρων τάξεων.

Order $n$	Rate	Integrated form	Half life	Graph
1	$k_1 C_A$	$\ln C_A = \ln C_{A0} - k_1 t$	$\frac{\ln 2}{k_1}$	
2	$k_2 C_A^2$	$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + k_2 t$	$\frac{1}{C_{A0}} \cdot \frac{1}{k_2}$	
3	$k_3 C_A^3$	$\frac{1}{C_A^2} = \frac{1}{C_{A0}^2} + 2k_3 t$	$\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{C_{A0}^2} \cdot \frac{1}{k_3}$	
4	$k_4 C_A^4$	$\frac{1}{C_A^3} = \frac{1}{C_{A0}^3} + 3k_4 t$	$\frac{7}{3} \cdot \frac{1}{C_{A0}^3} \cdot \frac{1}{k_4}$	
$n$	$k_n C_A^n$	$\frac{1}{C_A^{n-1}} = \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} + (n-1)k_n t$	$\left(\frac{2^{n-1}-1}{n-1}\right) \cdot \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} \cdot \frac{1}{k_n}$	

### 3.5 Κλιμακωτές αντιδράσεις ή αντιδράσεις πολλαπλών βημάτων (multi-step reactions).

Μερικές φορές συναντάμε αντιδράσεις στις οποίες τα αρχικά αντιδρώντα αλληλεπιδρούν σε κάποιο βήμα σε μοριακό επίπεδο και παράγουν προϊόντα όπως αυτά δείχνει η εξίσωση (3.1). Ένα τέτοιο στοιχειώδες βήμα αντίδρασης (elementary step) όπως η (3.1), για το

οποίο η θεωρητική ανάλυση μέσω της κινητικής θεωρίας των αερίων, μας παρέχει εκφράσεις για το ρυθμό αντίδρασης και για την ειδική σταθερά  $k$ , λέγεται και θεμελιώδες βήμα (fundamental step). Θα πρέπει να πούμε ότι για κάθε πρόσθια φορά αντίδρασης σχετίζεται και μια αντίστροφη φορά αντίδρασης (forward and reversible reactions) με γενική μορφή:



Το σύνολο των αμφίδρομων αντιδράσεων εκφράζεται ως:

$$\sum_{i=1}^N v_i' M_i \leftrightarrow \sum_{i=1}^N v_i'' M_i \quad (3.10)$$

$$\text{με } w = \frac{W_i''}{\left( v_i'' - v_i' \right)} = k_f \prod_i^N C_{M_i}^{v_i'} - k_b \prod_i^N C_{M_i}^{v_i''} \quad (3.11)$$

Συνήθως η αντίστροφη αντίδραση πραγματοποιείται με πολύ πιο αργό ρυθμό από ότι η πρόσθια αντίδραση, δηλαδή  $k_f \gg k_b$ . Ακόμα σε πολλές περιπτώσεις τα προϊόντα συνεχώς απάγονται από την περιοχή της αντίδρασης έτσι ώστε  $C_{products} = 0$ . Τότε ορίζουμε την (3.11) ως:

$$w = k_f \prod_i^N C_{M_i}^{v_i'} \quad (3.12)$$

Μια τέτοια αντίδραση καλείται αναντιστρεπτή.

Η γενική έκφραση μιας κλιμακωτής αντίδρασης με  $R$  ενδιάμεσα βήματα είναι:

$$\sum_i^N n_i',r M_i \leftrightarrow \sum_i^N v_i'',r M_i \quad r=1,2,3,\dots,R \quad (3.13)$$

Και τότε ο γενικοποιημένος νόμος Δράσης των Μαζών γράφεται ως:

$$W_r = k_{r,f} \prod_i^N C_{M_i}^{v_i',r} - k_{r,b} \prod_i^N C_{M_i}^{v_i'',r} \quad r=1,2,3,\dots,R \quad (3.14)$$

Έτσι ώστε:

$$w_i'' = \sum_r^R (v_{i,r}'' - v_{i,r}') w_r \quad (3.15)$$

Για να υπολογίσουμε ένα τόσο πολύπλοκο σύστημα χημικών αντιδράσεων πρέπει γνωρίζουμε ακριβώς τα χημικά συστατικά που συμμετέχουν, τα βήματα των χημικών αντιδράσεων και τους πρόσθιους και αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης ( $k_{f,b}$ ). Εάν γνωρίζουμε τα Rστοιχειώδη βήματα μαζί με τις σταθερές αντιδράσεις τότε οι ρυθμοί παραγωγής και καταστροφής των διάφορων συστατικών μπορούν να υπολογιστούν με ακρίβεια. Συνήθως αυτά τα δύο στοιχεία δεν είναι γνωστά. Αλλά ακόμα και αν αυτά τα δύο στοιχεία είναι γνωστά, λόγω του μεγάλου αριθμού των συστατικών που συμμετέχουν και των πολύ μεγάλων διαφορών στους χρόνους αντίδρασης μεταξύ των διάφορων στοιχειωδών βημάτων κάνουν την επίλυση του προβλήματος πολύ δύσκολη ακόμα και με τη βοήθεια υπολογιστή (stiffness problem). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες προσεγγιστικές μέθοδοι οι οποίες διευκολύνουν την επίλυση τέτοιου είδους προβλημάτων. Αυτές οι μέθοδοι είναι οι παρακάτω.

### 3.5.α Προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης (steady-state)

Κατά την πορεία ενός πολύπλοκου σχήματος χημικών αντιδράσεων καθώς γίνεται η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα παράγεται μεγάλος αριθμός ενδιάμεσων συστατικών. Αυτά τα ενδιάμεσα συστατικά που πολλές φορές ονομάζονται και φορείς της αλυσίδας (chain carriers) παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην συνολική εξέλιξη της αντίδρασης γιατί παρέχουν το σύνδεσμο μεταξύ των ανεξαρτήτων αντιδράσεων. Πολλές φορές υποθέτουμε ότι η παραγωγή και η κατανάλωση των ενδιάμεσων συμβαίνει με γρήγορους και ίσους ρυθμούς μεταξύ τους έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις τους να θεωρείται ότι παραμένουν σταθερές.

Έτσι εάν  $i$  είναι ένα ενδιάμεσο συστατικό και εκφράσουμε το ρυθμό αντίδρασης του, (εξ. 3.15) ως:

$$w_i'' = \frac{dc_{M_i}}{dt} = w_i''(+)-w_i''(-) \quad (3.16)$$

Όπου τα +, - παριστάνουν όλες τις παράγωγες και καταναλώσεις τότε η προσέγγιση της σταθερής ή μόνιμης κατάστασης υποθέτουμε ότι είναι:

$$\frac{dC_{M_i}}{dt} = 0 \quad (3.17)$$

Έτσι ώστε:

$$w_i''(+)=w_i''(-) \quad (3.18)$$

Αυτή η προσέγγιση μετατρέπει τη λύση μιας διαφορικής εξίσωσης (3.16) στην λύση μιας αλγεβρικής εξίσωσης (3.18). Η προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης είναι ακριβής για συστατικά που συμμετέχουν σε αλυσιδωτές αντιδράσεις με μικρούς βαθμούς διακλαδώσεων.

### 3.5.β Προσέγγιση της μερικής ισορροπίας (partial equilibrium)

Αυτή η προσέγγιση υποθέτει ότι οι πρόσθιοι ρυθμοί και οι αντίστροφοι ρυθμοί μιας αντίδρασης  $r$  είναι πολύ μεγαλύτεροι από τον ρυθμό αντίδρασης  $\omega_r$  έτσι ώστε να μπορούμε να υποθέσουμε ότι  $\omega_r \approx 0$  στην εξίσωση (3.14) και να λάβουμε:

$$k_{r,f} \prod_i^N C_{M_i}^{n_{i,r}'} \approx k_{r,b} \prod_i^N C_{M_i}^{n_{i,r}''} \quad (3.19)$$

Το  $\omega_r$  είναι μικρό μόνο σε σχέση με τους πρόσθιους και τους αντίστροφους ρυθμούς αντίδρασης στην εξ. (3.14). Δεν είναι κατ' ανάγκη μικρό όταν με το  $w_i''$  στην εξ. (3.15). Επομένως ενώ η εξίσωση (3.19) ορίζεται θέτοντας  $\omega_r = 0$  αυτό δεν σημαίνει ότι το  $\omega_r$  είναι μικρό και ότι μπορούμε πως  $\omega_r = 0$  στην εξ. (3.15).

Η εφαρμογή αυτής της προσέγγισης είναι η ακόλουθη. Εάν π.χ. η προσέγγιση εφαρμοσθεί σε μια αντίδραση  $r = 1$  τότε ξεχωρίζουμε ένα συστατικό  $i = 1$  και λύνουμε για  $C_{Mi}$  συναρτήσει όλων των άλλων συγκεντρώσεων  $C_{Mi}$ ,  $i \neq 1$  χρησιμοποιώντας την εξ. (3.19). Ακόμη μπορούμε να εκφράσουμε το  $w_i''$  στην εξ. (3.15) ως:

$$w_i'' = \frac{dC_{Mi}}{dt} = \sum_{r=2}^R w_{i,r}'' + (v_{i,1}'' - v'_{i,1})w_1 \quad i = 1, 2, 3, \dots, R \quad (3.20)$$

η οποία γίνεται για  $i = 1$

$$w_1'' = \frac{dC_{M1}}{dt} = \sum_{r=2}^R w_{1,r}'' + (v_{1,1}'' - v'_{1,1})w_1 \quad (3.21)$$

Απαλείφοντας το  $w_1$  μεταξύ των εξ. (3.20) και (3.21) έχουμε το εξής αποτέλεσμα:

$$\frac{dC_{Mi}}{dt} = \sum_{r=2}^R w_{i,1}'' + \frac{(v_{i,1}'' - v'_{i,1})}{(v_{1,1}'' - v'_{1,1})} \left[ \frac{dC_{M1}}{dt} - \sum_{r=2}^R w_{1,r}'' \right] \quad i = 2, \dots, N \quad (3.22)$$

εφόσον το  $C_{M1}$  είναι γνωστό συναρτήσει του  $C_{Mi}$ ,  $i \neq 1$  έχει ελαττωθεί ο αριθμός των εξισώσεων πρώτης τάξης που χρειάζεται να επιλυθούν από  $N$  σε  $N-1$ .

### 3.5.γ Προσέγγιση μέσω συνολικών ή ημισυνολικών (global or semiglobal) αντιδράσεων.

Οι δύο προηγούμενες προσεγγίσεις δίνουν μια συστηματική μέθοδο ελάττωσης ενός πλήρους κινητικού μηχανισμού σε ένα απλούστερο. Το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται από τις κινητικές σταθερές των αρχικών στοιχειωδών βημάτων. Μια άλλη προσέγγιση απλούστευσης, τελείως διαφορετική από τις δυο προηγούμενες, είναι να αναπαραστήσουμε ένα λεπτομερές κινητικό σχήμα μέσω λίγων αντιδράσεων στις οποίες να συμμετέχουν σημαντικά συστατικά. Οι κινητικές σταθερές αυτών των βημάτων προσδιορίζονται εμπειρικά. Η πιο απλή έκφραση αυτής της



προσέγγισης είναι η συνολική αντίδραση ενός βήματος, στην οποία συμμετέχουν μόνο τα αρχικά αντιδρώντα και τα τελικά προϊόντα όπως ορίζει η εξ. (3.1), αλλά με το ρυθμό αντίδρασης να δίνεται από την εξίσωση:

$$w = K_f \prod_i^N C_{Mi}^{n_i'} \quad (3.23)$$

για την πρόσθια φορά αντίδρασης. Εδώ τα  $k_f$  και  $n_i'$  προσδιορίζονται εμπειρικά και το  $n_i'$  μπορεί να μην είναι ακέραιος και θετικός. Εμφανώς μόνο λίγα κινητικά σχήματα εκφράζονται επαρκώς με ένα μόνο βήμα (global). Τα πολύπλοκα κινητικά σχήματα προσεγγίζονται ικανοποιητικά με περισσότερα βήματα. Αυτά τα σχήματα ονομάζονται ημι-συνολικά (semi-global).

### **3.6 Τύποι κλιμακωτών χημικών αντιδράσεων.**

Υπάρχουν διάφοροι τύποι κλιμακωτών αντιδράσεων, όπως οι αμφίδρομες (reversible), οι αντίρροπες (opposing), οι διαδοχικές (consecutive), οι ανταγωνιστικές (competitive) και οι αλυσωτές (chain).

#### **3.6.a Διαδοχικές και ανταγωνιστικές αντιδράσεις.**

Μια διαδοχική αντίδραση είναι μια εν σειρά αντίδραση στην οποία παράγεται ένα ασταθές ενδιάμεσο κατά τη συνολική αντίδραση.

Οι ρυθμοί αντίδρασης είναι:

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = k_1 C_A C_B = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt}$$

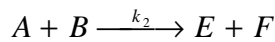
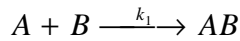
και

$$\frac{dC_{AB}}{dt} = -k_2 C_{AB} = -\frac{dC_C}{dt} = -\frac{dC_D}{dt}$$

ο καθαρός ρυθμός μεταβολής του  $C_{AB}$  είναι:

$$\left( \frac{dC_{AB}}{dt} \right)_{net} = k_1 C_A C_B - k_2 C_{AB}$$

Μια ανταγωνιστική αντίδραση εμφανίζεται όταν δυο ή περισσότερες ομάδες προϊόντων παράγονται από την ίδια ομάδα αντιδρώντων. Έχουμε δηλαδή:



Είναι δε:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_B$$

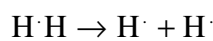
Ο καθαρός ρυθμός απορρόφησης του συστατικού A είναι:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2) C_A C_B$$

### 3.6.β Αλυσωτές αντιδράσεις

Οι αλυσωτές αντιδράσεις είναι ο πιο κοινός τύπος χημικών αντιδράσεων. Αποτελούνται από μια σειρά διαδοχικών, ανταγωνιστικών, αντίστροφων και αντίρροπων αντιδράσεων και εμφανίζονται σε όλες τις διεργασίες καύσης.

Σε μια διεργασία αντίδρασης τα πιο ενεργά συστατικά ονομάζονται ελεύθερα ριζικά (free radicals) και χαρακτηρίζονται από τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Ριζικά είναι τα άτομα υδρογόνου.



Εάν ένα άτομο H· ληφθεί από ένα μόριο CH<sub>4</sub> δημιουργούνται δυο ριζικά.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις ονομάζονται εναρκτήριες της αλυσίδας (chain-initiating) ή περάτωσες την αλυσίδα (chain-terminating) ανάλογα με το αν παράγουν ή καταστρέφουν ριζικά. Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις

διακρίνονται σε δυο κατηγορίες: φέρουσας αλυσίδας (chain-carrying) ή αλλιώς διαδίδουσες την αλυσίδα (chain-propagating) ή ευθείας αλυσίδας (strait-chain) και στις διακλαδούμενης αλυσίδας (chain-branching) ανάλογα με το εάν ο λόγος των ριζικών των προϊόντων ίσος προς 1 ή μεγαλύτερος του 1.

### 3.6.β.1 Αντιδράσεις ευθείας αλυσίδας (σύστημα υδρογόνου-αλογόνου)

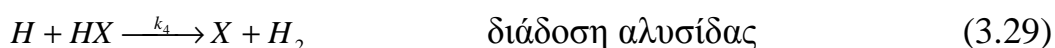
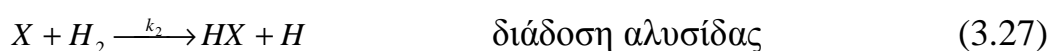
Κλασικό παράδειγμα αντίδρασης ευθείας αλυσίδας είναι η αντίδραση  $H_2$  με τα αλογόνα  $X_2$  (όπου  $X=B_r, I, F, Cl$ ) που έχει την εξής απευθείας διαδρομή.



και ο ρυθμός παραγωγής του  $HX$  είναι:

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = 2k_0 C_{H_2} C_X \quad (3.25)$$

Η πραγματική διαδρομή της παραπάνω εξίσωσης γίνεται μέσω πέντε βημάτων:



Όπου  $M$  μπορεί να είναι ένα τρίτο σώμα (μόριο) ή μια πηγή/απαγωγή ενέργειας που καθιστά την αντίδραση ενεργητικά δυνατή. Το  $M$  μπορεί να είναι και ένα από τα  $H, X, H_2, X_2$ , ή  $HX$ . Μέσω της εναρκτήριας αντίδρασης (3.26) η διάσταση ενός μορίου αλογόνου οδηγεί σε δύο άτομα (ριζικά) αλογόνου. Η διάσταση μπορεί να προκληθεί είτε από τη σύγκρουση μορίων με το  $M$  ή μέσω μιας πηγής φωτός, όπου το  $M$  γράφεται  $h\nu$ . Μόλις σχηματιστεί κάποιο  $X$  η παράγωγη  $HX$  συντηρείται

από τις αντιδράσεις (3.27) ως (3.29) με τη βοήθεια των ενδιάμεσων H και X που λέγονται και φορείς της αλυσίδας. Στην αντίδραση (3.30) διακόπτεται η αλυσίδα από ένα τρίτο σώμα που απορροφά την ενέργεια της διάστασης από τα δύο άτομα X και τα αναγκάζει να επανασυνδεθούν. Το τρίτο αυτό σώμα μπορεί να είναι είτε ένα άλλο αέριο μόριο είτε ένα τοίχωμα.

Οι ρυθμοί μεταβολής των συγκεντρώσεων των πέντε συστατικών δίνονται από:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -k_2 C_X C_{H_2} + k_4 C_H C_{HX} \quad (3.31)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = -k_1 C_{X_2} C_M - k_3 C_H C_{X_2} + k_5 C_X^2 C_M \quad (3.32)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_X C_{H_2} - k_3 C_H C_{X_2} - k_4 C_H C_{HX} \quad (3.33)$$

$$\frac{dC_X}{dt} = 2k_1 C_{X_2} C_M - k_2 C_X C_{H_2} + k_3 C_H C_{X_2} + k_4 C_H C_{HX} - 2k_5 C_X^2 C_M \quad (3.34)$$

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = k_2 C_X C_{H_2} + k_3 C_H C_{X_2} - k_4 C_H C_{HX} \quad (3.35)$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης και θέτοντας:

$$\frac{dC_H}{dt} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{dC_X}{dt} = 0 \quad (3.36)$$

για τις εξισώσεις (3.23) και (3.24) και λύνοντας ως προς  $C_H$  και  $C_X$  και αντικαθιστώντας τα μέσα στην εξ. (3.35) έχουμε:

$$\frac{dC_{HX}}{dt} = \frac{2k_2 \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} C_{H_2} (C_{X_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + \left( \frac{k_4}{k_3} \right) \frac{C_{HX}}{C_{X_2}}} \quad (3.37)$$

### 3.6.β.2 Διακλαδούμενες αντιδράσεις ή εκρήξεις (explosions)

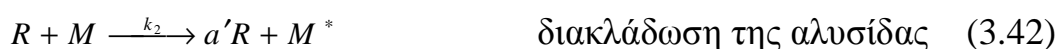
Εκρήξεις λέγονται οι πολύ γρήγορες αυτοσυντηρούμενες χημικές αντιδράσεις οι οποίες έχουν πολύ υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η αντίδραση  $H_2-O_2$ :



Σε αυτή τη διαδοχή αντιδράσεων τα άτομα H, O και το ριζικό OH είναι οι φορείς της αλυσίδας. Στις εξ. (3.38) και (3.40) ένας φορέας στα αντιδρώντα δημιουργεί δυο φορείς της αλυσίδας και για αυτό και ονομάζονται διακλαδούμενες αντιδράσεις.

Οι εκρήξεις ταξινομούνται σε δυο κατηγορίες: τις εκρήξεις διακλαδούμενης αλυσίδας όπου ο ρυθμός αντίδρασης αυξάνεται απεριόριστα λόγω της διακλάδωσης και τις θερμικές εκρήξεις όπου υπάρχει μια εκθετική αύξηση στον ρυθμό αντίδρασης που προέρχεται από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις, θέρμανση των αντιδρώντων και μια αύξηση του μεγέθους των ειδικών σταθερών αντίδρασης.

Η γενική συμπεριφορά ενός εκρηκτικού μίγματος συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας περιγράφεται ως εξής:



Το R είναι ένα ριζικό

το  $a > 1$  είναι ο πολλαπλασιαστικός παράγων της διακλάδωσης

το P είναι κάποιο σταθερό προϊόν

το M είναι μόριο και

το  $M^*$  είναι ένα ενεργοποιημένο μόριο που υφίσταται διάσπαση.

Η παραγωγή του R δίνεται από το τύπο:

$$\frac{dC_R}{dt} = k_1 C_M + (a' - 1)k_2 C_R C_M - k_3 C_R C_M - k_4 C_R - k_5 C_R \quad (3.46)$$

Εφαρμόζοντας την προσέγγιση της μόνιμης κατάστασης  $\frac{dC_R}{dt} = 0$

μπορούμε να λύσουμε για το  $C_R$ :

$$C_R = \frac{k_1 C_M}{k_3 C_M + k_4 + k_5 - (a' - 1)k_2 C_M} \quad (3.47)$$

Άρα από τη συνθήκη βλέπουμε ότι για να διακλαδούμενη έκρηξη πρέπει ο παρονομαστής της εξίσωσης (3.47) να είναι ίσος ή μικρότερος του μηδενός συνιστώντας ότι πρέπει:

$$a' \geq a'_{critical} \quad (3.48)$$

Όπου:

$$a_{cr} = 1 + \frac{k_3 C_M + k_4 + k_5}{k_2 C_M} \quad (3.49)$$

Η παραπάνω εξίσωση δείχνει ότι η έκρηξη είναι δυνατή για μικρά  $a_{cr}$ , άρα για μεγάλα  $k_2$  ή μικρά  $k_3$  και  $k_4$ . Ακόμα επειδή

$$a_{cr} = (1 + p_1) + \frac{p_2}{C_M} \quad \text{και} \quad C_M \sim \text{πίεσης} \quad (3.50)$$

όπου  $p_1, p_2$  είναι συναρτήσεις των  $k_i$ , και βλέπουμε ότι:

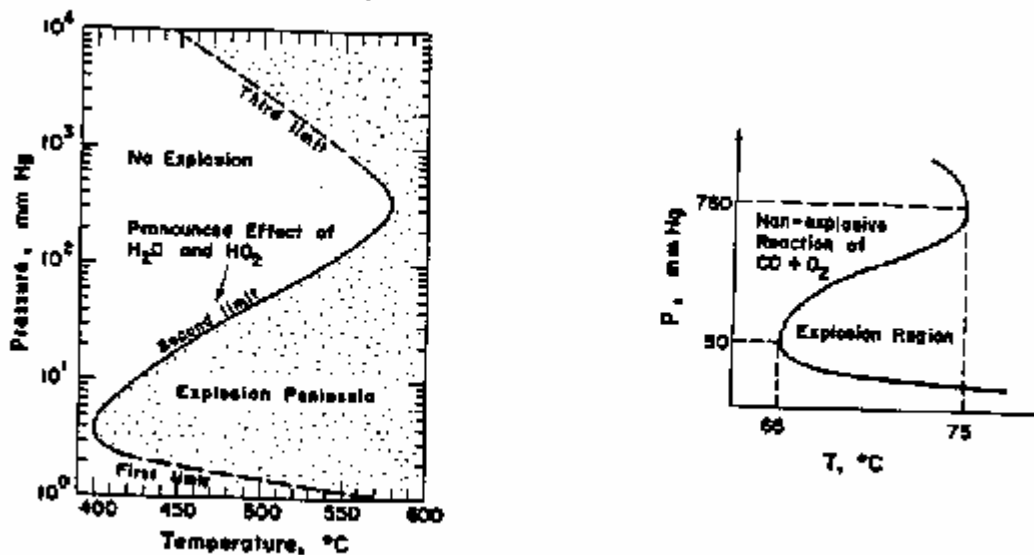
$$a_{cr} \rightarrow 1 + \frac{k_4}{k_2 C_M} \rightarrow \infty \quad \text{όταν} \quad p \rightarrow 0 \quad (3.51)$$

$$a_{cr} \rightarrow 1 + \frac{k_3 C_M}{k_2} \rightarrow \infty \quad \text{όταν} \quad p \rightarrow \infty$$

Η εξίσωση (3.51) δείχνει ότι η έκρηξη δεν δυνατή σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές πιέσεις. Όταν  $p \rightarrow 0$  η πυκνότητα του αερίου ελαττώνεται με συνέπεια ο αλυσωτός κύκλος να γίνεται αναποτελεσματικός αφού απαιτείτε σύγκρουση δυο μορίων για τη

διατήρηση του. Η αντίδραση διακοπής στο τοίχο (3.44), επειδή εξαρτάτε μόνο από τη συγκέντρωση του φορέα γίνεται αποτελεσματικότερη. Το καθαρό αποτέλεσμα είναι αναχαιτίζεται η έκρηξη. Ακόμη καθώς  $p \rightarrow \infty$  η αύξηση της πυκνότητας ευνοεί την αντίδραση (3.43) και όχι την (3.42) με αποτέλεσμα να έχουμε αναστολή της έκρηξης.

Η αντίδραση διακλάδωσης (3.42) είναι ενδοθερμική και χαρακτηρίζεται από μεγάλη  $E_a$ , ενώ το αντίθετο συμβαίνει με τις αντιδράσεις (3.44) και (3.45). Δεδομένου ότι το μεγάλο  $E_a$  είναι ευαίσθητο στη θερμοκρασία, με αύξηση της θερμοκρασίας το  $c_{cr}$  μειώνεται και το αέριο γίνεται πιο εκρηκτικό. Αυτή η συμπεριφορά παριστάνεται στου κατώτερους και μέσους κλάδους του διαγράμματος στο Σχήμα 3.4. Στο σχήμα παριστάνονται τα όρια εκρηκτικότητας ενός μίγματος  $H_2 - O_2$  σε σφαιρικό δοχείο και η καμπύλη είναι τυπική των περισσοτέρων μιγμάτων.



Σχήμα 3.4 Όρια εκρηκτικότητας στοιχειομετρικών μιγμάτων  $H_2-O_2$  και  $CO_2-O_2$ .

Παραπάνω αναφέρετε πως για να γίνει ανάφλεξη απαιτείτε η παρουσία μερικών φορέων αλυσίδας που πολλαπλασιάζονται μέσω των

αλυσωτών βημάτων. Για να γίνει θερμική ανάφλεξη, μια κρίσιμη μάζα του αντιδρώντος μίγματος πρέπει να θερμανθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία έτσι ώστε ο ρυθμός παραγωγής χημικής ενέργειας να υπερβεί το ρυθμό απαγωγής θερμότητας μέσω διάφορων μηχανισμών μεταφοράς. Η καθαρή θερμότητα που συσσωρεύετε ενισχύει το ρυθμό αντίδρασης.

### 3.6.β.3 Αναχαιτιστές ή αναστολείς φλόγας (flame inhibitors)

Οι αναστολείς φλόγας χρησιμοποιούνται σαν πυροσβεστικά μέσα (extinguishing agents). Οι πιο αποτελεσματικοί είναι τα αλογονωμένα συστατικά που αναστέλλουν την καύση μέσω κατάλυσης της επανασύνδεσης ατόμων υδρογόνου σε σχετικά ανενεργά μόρια. αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να ελαττωθεί η ποσότητα των ριζικών και να μειωθεί ο συνολικός ρυθμός της διακλαδούμενης αλυσίδας. Εάν X είναι ένα αλογόνο ο μηχανισμός αναστολής γράφεται ως εξής:



Το αλογόνο μπορεί αρχικά να βρίσκεται σε μορφή οξέος ή αλογονωμένου υδρογονάνθρακα. Ακόμα μερικά αλογόνα μπορούν να βρεθούν σε ενώσεις με ένα άτομο C. Διάσταση των αλογόνων από τα άτομα φορείς (C ή H) είναι πολύ ευκολότερη από ότι διάσταση ατόμων H από άτομα C. Ο πιο αποτελεσματικός αναστολέας είναι το ιώδιο λόγω της χαμηλής ενέργειας του δεσμού CH-I.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΔΙΑΤΗΡΗΣΗΣ ΓΙΑ ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΑΝΤΙΔΡΩΝΤΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

#### 4.1 Ορισμός συγκεντρώσεων ταχυτήτων και ροών μάζας

Η συγκέντρωση των διάφορων συστατικών σε ένα πολυσυστατικό σύστημα εκφράζεται με τους εξής τρόπους:

- συγκέντρωση μάζας (πυκνότητα),  $p_i$ , που είναι ο αριθμός των moles του συστατικού  $i$  ανά μονάδα όγκου.

- κλάσμα μάζας,  $y_i = \frac{r_i}{r}$ , όπου  $r$  είναι η πυκνότητα του συνολικού μίγματος.

- κλάσμα moles,  $X_i = \frac{C_i}{C}$ , όπου  $C$  είναι η μοριακή πυκνότητα του συνολικού μίγματος.

Τα διάφορα συστατικά σε ένα διαχεόμενο μίγμα κινούνται με διαφορετικές ταχύτητες  $v_i$ , καθώς ορίζονται σε σχέση με ένα ακίνητο σύστημα αναφοράς. Για ένα μίγμα  $n$  συστατικών η τοπική μαζικά μέση (mass average) ταχύτητα  $v$  ορίζεται ως:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^N r_i v_i}{\sum_{i=1}^N r_i} \quad (4.1)$$

Παρόμοια η τοπική μοριακή μέση (molar average) ταχύτητα  $v^*$  ορίζεται ως:

$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^N C_i v_i}{\sum_{i=1}^N C_i} \quad (4.2)$$

Σε ροϊκά συστήματα μας ενδιαφέρει κυρίως η ταχύτητα ενός δεδομένου συστατικού με αναφορά το  $v$  ή  $v^*$  παρά με αναφορά το

ακίνητο σύστημα συντεταγμένων. Αυτό μας οδηγεί στον ορισμό των ταχυτήτων διάχυσης (σχετικών ταχυτήτων):

Ταχύτητα μαζικής διάχυσης:

$$V_i = v_i - v \quad (4.3)$$

Ταχύτητα μοριακής διάχυσης

$$V_i^* = v_i - v^* \quad (4.4)$$

Αυτές οι ταχύτητες διάχυσης δηλώνουν τη κίνηση του συστατικού σε σχέση με τη κίνηση του ρευστού. Η μαζική (ή μοριακή) ροή (mass ή molar flux) του συστατικού  $i$  είναι μια διανυσματική ποσότητα που υποδηλώνει τη μάζα (ή τον αριθμό moles) του συστατικού  $i$  που περνά μέσω της μονάδας επιφάνειας στην μονάδα του χρόνου. Έτσι οι μαζικές και μοριακές ροές σε σχέση με σταθερές συντεταγμένες είναι:

$$\text{μαζική ροή} \quad \mathcal{N}_i = r_i v_i \quad (4.5)$$

$$\text{μοριακή ροή} \quad \mathcal{N}_i^* = C_i v_i \quad (4.6)$$

Οι σχετικές μαζικές και μοριακές ροές ορίζονται ως:

$$J_i = r_i (v_i - v) = r_i V_i \quad (4.7)$$

$$J_i^* = C_i (v_i - v^*) = C_i V_i^* \quad (4.8)$$

## **4.2 Ο νόμος διάχυσης του Fick**

Η μαζική διαχυτότητα  $D_{AB} = D_{BA}$  σε ένα δυαδικό σύστημα ορίζεται από την εξίσωση :

$$J_A^* = -CD_{AB} \nabla X_A \quad (4.9)$$

Αυτός είναι ο πρώτος νόμος της διάχυσης του Fick εκφρασμένος συναρτήσει της μοριακής διάχυσης  $J_A^*$ . Η εξίσωση αυτή δηλώνει πως το συστατικό A διαχέεται στην διεύθυνση κατά την οποία το κλάσμα moles του A ελαττώνεται ακριβώς όπως στην αγωγή η θερμότητα ρέει προς την

διεύθυνση της ελαττωμένης θερμοκρασίας . Η μονάδα μέτρησης του  $D_{AB}$  είναι  $m^2 / s$ .

Η μοριακή ροή σε σχέση με σταθερές συντεταγμένες ορίζεται ως:

$$\dot{n}_A = C_A v^* - CD_{AB} \nabla X_A \quad (4.10)$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει πως η ροή διάχυσης  $\dot{n}_A$  σε σχέση με σταθερές συντεταγμένες είναι το αποτέλεσμα των δύο ανυσματικών ποσοτήτων : της μοριακής ροής του A που προέρχεται από την ολική κίνηση του ρευστού και το άνυσμα  $J_A^*$  που είναι η μοριακή ροή του A που προέρχεται από την διάχυση που υπερτίθεται στη συνολική ροή. Ανάλογα δίνεται ο πρώτος νόμος του Fick, συναρτήσει της μαζικής ροής:

$$J_A = -rD_{AB} \nabla Y_A \quad (4.11)$$

Η μαζική ροή του A σε σχέση με σταθερές συντεταγμένες είναι:

$$\dot{n} = r_A v - rD_{AB} \nabla Y_A \quad (4.12)$$

Η ομοιότητα μεταξύ της μεταφοράς μάζας , ορμής και ενέργειας στην y διεύθυνση ενός δυαδικού συστήματος φαίνεται παρακάτω:

Νόμος του Fick για σταθερό  $\rho$   $J_{An} = -D_{AB} \frac{\partial}{\partial y} (r_A)$

Νόμος του Newton για σταθερό  $\rho$   $t_{yx} = -\nu \frac{\partial}{\partial y} (ru_x)$  (4.13)

Νόμος του Fourier για σταθερό  $rc_p$   $q_v = -a \frac{\partial}{\partial y} (rC_p T)$

Η μαζική διαχυτότητα  $D_{AB}$  για δυαδικά μίγματα αερίων μπορεί να υπολογισθεί από την κινητική θεωρία των αερίων. Για ένα καθαρό αέριο που περιέχει δύο μοριακά συστατικά A και B με μάζες  $m_A, m_B$  και διαμέτρους μορίων  $d_A, d_B$  , δίνεται από το τύπο :

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left( \frac{K^3}{p^3} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p \left( \frac{d_A + d_B}{2} \right)^2} \quad (4.14)$$

όπου  $K$  : η σταθερά Boltzman= $R_u$ /σταθερά Avogadro

$T$  : η θερμοκρασία

### 4.3 Η εξίσωση της συνέχειας

Η εξίσωση της συνέχειας για το συνολικό μίγμα και για κάθε ένα από τα συστατικά του A και B, για ένα δυαδικό μίγμα, δίνεται παρακάτω:

– για το συστατικό A:

$$\frac{\partial p_A}{\partial t} + \left( \frac{\partial n\mathbf{x}_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n\mathbf{x}_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n\mathbf{x}_{Az}}{\partial z} \right) = w_A \quad (4.15)$$

και σε διανυσματική μορφή:

$$\frac{\partial p_A}{\partial t} + (\nabla \cdot n\mathbf{x}_A) = w_A \quad (4.16)$$

– για το συστατικό B:

$$\frac{\partial p_B}{\partial t} + (\nabla \cdot n\mathbf{x}_B) = w_B \quad (4.17)$$

Εδώ οι ποσότητες  $n\mathbf{x}_{Ax}$ ,  $n\mathbf{x}_{Ay}$  και  $n\mathbf{x}_{Az}$  είναι οι ορθογώνιες συνιστώσες του ανύσματος ροής μάζας  $n\mathbf{x}_A \cdot w_A$  είναι ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του A ή B μέσω χημικών αντιδράσεων ( $kg/m^3s$ ).

Η εξίσωση της συνέχειας του συνολικού μίγματος βρίσκεται προσθέτοντας τις εξισώσεις (4.16) και (4.17) και παίρνουμε :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + (\nabla \cdot r\mathbf{v}) = 0 \quad (4.18)$$

χρησιμοποιώντας τη σχέση  $n\mathbf{x}_A + n\mathbf{x}_B = r\mathbf{v}$  και τον νόμο διατήρησης μάζας  $w_A + w_B = 0$  οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να γραφτούν για τις μοριακές μάζες συναρτήσει μοριακών μονάδων. Εάν  $\Omega_A$ ,  $\Omega_B$  οι μοριακοί ρυθμοί απορρόφησης των A και B ανά μονάδα όγκου τότε έχουμε:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla \cdot n\mathbf{x}_A = \Omega_A \quad (4.19)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.12) στη (4.16) έχουμε:

$$\frac{\partial p_A}{\partial t} + \nabla \cdot r_A v = \nabla \cdot r D_{AB} \nabla Y_A + w_A \quad (4.20)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση (4.10) στη (4.19) έχουμε:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \nabla C_A v^* = \nabla C D_{AB} \nabla X_A + \Omega_A \quad (4.21)$$

Αν δεν έχουμε χημική αντίδραση τα  $\omega$ ,  $\Omega$  είναι μηδέν. Ακόμη αν το  $v$  είναι μηδέν στην εξίσωση (4.20) ή το  $v^*$  είναι μηδέν στην εξίσωση (4.21) τότε έχουμε:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C_A \quad (4.22)$$

Η εξίσωση αυτή είναι ο δεύτερος νόμος διάχυσης του Fick και είναι χρήσιμη για διάχυση σε στερεά ή στάσιμα ρευστά και για ισομοριακή διάχυση σε αέρια. Η εξίσωση αυτή είναι όμοια με την εξίσωση της αγωγής θερμότητας:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T \quad (4.23)$$

Για πολυσυστατικά συστήματα η εξίσωση (16) χρησιμοποιώντας τις σχέσεις  $r_i = Y_i r$  και  $v_i = v + V_i$  γίνεται:

$$\frac{\partial Y_i r}{\partial t} + \nabla r Y_i (v + V_i) = w_i \quad (4.24)$$

ή

$$r \frac{\partial Y_i}{\partial t} + Y_i \frac{\partial r}{\partial t} + Y_i \nabla (rv) + rv \nabla Y_i + \nabla r Y_i V_i = w_i \quad (4.25)$$

Από την εξίσωση της συνέχειας έχουμε:

$$Y_i \frac{\partial r}{\partial t} + Y_i \nabla rv = 0$$

Άρα η εξίσωση (24) γράφεται:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} + v \nabla Y_i + \frac{1}{r} \nabla r Y_i V_i = \frac{w_i}{r} \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (4.26)$$

Η πρόθεση των  $N$  αυτών εξισώσεων δίνει την εξίσωση της συνέχειας του συνολικού μίγματος. Από αυτές μόνοι οι  $N-1$  είναι ανεξάρτητες εξισώσεις. Στο Πίνακα 4.1 δίνονται οι αναλυτικές μορφές των εξισώσεων της συνέχειας.

Rectangular coordinates  $(x, y, z)$ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho u_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z) = 0 \quad (\text{A})$$

Cylindrical coordinates  $(r, \theta, z)$ :<sup>a</sup>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r u_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho u_\theta) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho u_z) = 0 \quad (\text{B})$$

Spherical coordinates  $(r, \theta, \phi)$ :<sup>b</sup>

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(\rho r^2 u_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho u_\theta \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}(\rho u_\phi) = 0 \quad (\text{C})$$

<sup>a</sup>  $r \geq 0, 2\pi \geq \theta \geq 0$ .

<sup>b</sup>  $r \geq 0, 2\pi > \phi \geq 0, \pi \geq \theta \geq 0$ .

Rectangular coordinates  $(x, y, z)$ :

$$\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + u_x \frac{\partial Y_i}{\partial x} + u_y \frac{\partial Y_i}{\partial y} + u_z \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho Y_i V_{ix}) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho Y_i V_{iy}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho Y_i V_{iz}) = \omega_i \quad (\text{A})$$

[where

$$V_{ix} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial x}, \quad V_{iy} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial y}, \quad \text{and} \quad V_{iz} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial z}$$

according to Fick's law of mass diffusion]

Cylindrical coordinates  $(r, \theta, z)$ :

$$\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + u_r \frac{\partial Y_i}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial Y_i}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial Y_i}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r \rho Y_i V_{ir}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(\rho Y_i V_{i\theta}) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho Y_i V_{iz}) = \omega_i \quad (\text{B})$$

[where

$$V_{ir} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial r}, \quad V_{i\theta} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i r} \frac{\partial Y_i}{\partial \theta}, \quad \text{and} \quad V_{iz} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial z}$$

according to Fick's law of mass diffusion]

Spherical coordinates  $(r, \theta, \phi)$ :

$$\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + u_r \frac{\partial Y_i}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial Y_i}{\partial \theta} + \frac{u_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial Y_i}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \rho Y_i V_{ir}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta \rho Y_i V_{i\theta}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi}(\rho Y_i V_{i\phi}) = \omega_i \quad (\text{C})$$

[where

$$V_{ir} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i} \frac{\partial Y_i}{\partial r}, \quad V_{i\theta} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i r} \frac{\partial Y_i}{\partial \theta}, \quad \text{and} \quad V_{i\phi} = -\frac{\mathcal{D}}{Y_i r \sin \theta} \frac{\partial Y_i}{\partial \phi}$$

according to Fick's law of mass diffusion]

#### **4.4 Εξισώσεις διατήρησης της ορμής και της ενέργειας**

Σε αυτή τη παράγραφο προβάλλονται σε πίνακες οι διαφορικές εξισώσεις που εκφράζουν την διατήρηση της ορμής και της ενέργειας για ένα συνεχές ισότροπο και ομοιογενές μέσο. Αυτές οι εξισώσεις αναφέρονται σε ένα Νευτονικό ρευστό και ονομάζονται εξισώσεις του Navier-Stokes.

##### **4.4.a Εξισώσεις διατήρησης της ορμής**

Στο Πίνακα 4.2 δίνονται οι εξισώσεις διατήρησης της ορμής συναρτήσει του τανυστή των τάσεων και συναρτήσει των βαθμίδων ταχύτητας για  $\rho$  και  $\mu$  σταθερά. Τα  $B_i$  είναι πεδιακές δυνάμεις ανά μονάδα όγκου. Σε ένα μίγμα  $N$  συστατικών οι πεδιακές δυνάμεις που επενεργούν σε κάθε ένα από τα συστατικά μπορεί να είναι διαφορετικές. Άρα για ένα πολυσυστατικό σύστημα η πεδιακή δύναμη στην διεύθυνση  $i$  δίνεται από την εξίσωση:

$$B_i = r \sum_{k=1}^N (Y_k f_{k,i}) \quad (4.27)$$

$f_k$  είναι η δύναμη ανά μονάδα μάζας που επενεργεί επί του  $k$  συστατικού.

Στον Πίνακα 4.3 προβάλλονται οι συνιστώσες του τανυστή των τάσεων για Νευτονικό ρευστό για διάφορες συντεταγμένες, ενώ στο Πίνακα 4.4 προβάλλεται μια σύνοψη διαφορικών τελεστών για διαφορικές συντεταγμένες.



**The Equation of Motion in Rectangular Coordinates ( $x, y, z$ )**

In terms of  $\tau$ :

$$\begin{aligned} \text{x-component, } \rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_x}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) = \rho B_x \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y-component, } \rho \left( \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_y}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial y} + \left( \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) = \rho B_y \quad (\text{B}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{z-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_z}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \left( \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) = \rho B_z \quad (\text{C}) \end{aligned}$$

In terms of velocity gradients for a Newtonian fluid with constant  $\mu$  and  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \text{x-component, } \rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_x}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) = \rho B_x \quad (\text{D}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y-component, } \rho \left( \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_y}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) = \rho B_y \quad (\text{E}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{z-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + v_x \frac{\partial u_z}{\partial y} + w_x \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) = \rho B_z \quad (\text{F}) \end{aligned}$$

**Πίνακας 4.2**

The Equation of Motion in Cylindrical Coordinates  $(r, \theta, z)$

In terms of  $\tau$ :

$$\begin{aligned} r\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \\ = - \frac{\partial p}{\partial r} + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right) + \rho B_r \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) \\ = - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right) + \rho B_\theta \quad (\text{B}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ = - \frac{\partial p}{\partial z} + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) + \rho B_z \quad (\text{C}) \end{aligned}$$

In terms of velocity gradients for a Newtonian fluid with constant  $\rho$  and  $\mu$ :

$$\begin{aligned} r\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_r}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) \\ = - \frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_r}{\partial \theta^2} \right. \\ \left. - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right] + \rho B_r \quad (\text{D}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \theta\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_\theta}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) \\ = - \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} \right. \\ \left. + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} \right] + \rho B_\theta \quad (\text{E}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z\text{-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ = - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] + \rho B_z \quad (\text{F}) \end{aligned}$$

Πίνακας 4.2 (συνέχεια)

**The Equation of Motion in Rectangular Coordinates ( $x, y, z$ )**

In terms of  $\tau$ :

$$\begin{aligned} \text{x-component, } \rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial x} + \left( \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} \right) = \rho B_x \quad (\text{A}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y-component, } \rho \left( \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial y} + \left( \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} \right) = \rho B_y \quad (\text{B}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{z-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \left( \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) = \rho B_z \quad (\text{C}) \end{aligned}$$

In terms of velocity gradients for a Newtonian fluid with constant  $\mu$  and  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \text{x-component, } \rho \left( \frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) = \rho B_x \quad (\text{D}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{y-component, } \rho \left( \frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial z^2} \right) = \rho B_y \quad (\text{E}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{z-component, } \rho \left( \frac{\partial u_z}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) = \rho B_z \quad (\text{F}) \end{aligned}$$

**Πίνακας 4.3**

**Summary of Differential Operations Involving the  $\nabla$ -Operator  
in Rectangular Coordinates ( $x, y, z$ )**

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A})$$

$$\nabla^2 \tau = \frac{\partial^2 \tau}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \tau}{\partial z^2} \quad (\text{B})$$

$$\begin{aligned} \tau \cdot \nabla \mathbf{v} = & \tau_{xx} \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} \right) + \tau_{yy} \left( \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) + \tau_{zz} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) + \tau_{xy} \left( \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial x} \right) \\ & + \tau_{yz} \left( \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) + \tau_{zx} \left( \frac{\partial u_z}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{C})$$

$$[\nabla s]_x = \frac{\partial s}{\partial x} \quad (\text{D}) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\nabla \times \mathbf{v}]_x = \frac{\partial u_z}{\partial y} - \frac{\partial u_y}{\partial z} \end{array} \right. \quad (\text{G})$$

$$[\nabla s]_y = \frac{\partial s}{\partial y} \quad (\text{E}) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\nabla \times \mathbf{v}]_y = \frac{\partial u_x}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial x} \end{array} \right. \quad (\text{H})$$

$$[\nabla s]_z = \frac{\partial s}{\partial z} \quad (\text{F}) \quad \left\{ \begin{array}{l} [\nabla \times \mathbf{v}]_z = \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y} \end{array} \right. \quad (\text{I})$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_x = \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \quad (\text{J})$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_y = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \quad (\text{K})$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_z = \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad (\text{L})$$

$$[\nabla^2 \mathbf{v}]_x = \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \quad (\text{M})$$

$$[\nabla^2 \boldsymbol{\tau}]_x = \frac{\partial^2 \tau_{xx}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \tau_{xx}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \tau_{xx}}{\partial z^2} \quad (\text{N})$$

$$[\nabla^2 \mathbf{v}]_z = \frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \quad (\text{O})$$

$$[\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}]_x = u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_x}{\partial z} \quad (\text{P})$$

$$[\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}]_y = u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_y}{\partial z} \quad (\text{Q})$$

$$[\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}]_z = u_x \frac{\partial u_z}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_z}{\partial y} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{R})$$

For Newtonian fluids

$$\begin{aligned} \frac{\boldsymbol{\tau} \cdot \nabla \boldsymbol{\tau}}{\mu} = & 2 \left[ \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_y}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] \\ & + \left[ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right]^2 + \left[ \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_y}{\partial z} \right]^2 + \left[ \frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right]^2 \\ & - \frac{2}{3} \left[ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{S})$$

**Summary of Differential Operations Involving the  $\nabla$ -Operator  
in Cylindrical Coordinates  $(r, \theta, z)$**

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rv_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A})$$

$$\nabla^2 \mathbf{v} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial z^2} \quad (\text{B})$$

$$\begin{aligned} \tau : \nabla \mathbf{v} &= \tau_{rr} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) + \tau_{\theta\theta} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right) + \tau_{zz} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \\ &+ \tau_{r\theta} \left[ r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right] + \tau_{\theta z} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) \\ &+ \tau_{rz} \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (\text{C})$$

$$[\nabla \cdot \mathbf{v}]_r = \frac{\partial s}{\partial r} \quad (\text{D}) \quad \left| \quad [\nabla \times \mathbf{v}]_r = \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} - \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \quad (\text{G}) \right.$$

$$[\nabla \cdot \mathbf{v}]_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial s}{\partial \theta} \quad (\text{E}) \quad \left| \quad [\nabla \times \mathbf{v}]_\theta = \frac{\partial u_r}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial r} \quad (\text{H}) \right.$$

$$[\nabla \cdot \mathbf{v}]_z = \frac{\partial s}{\partial z} \quad (\text{F}) \quad \left| \quad [\nabla \times \mathbf{v}]_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_\theta) - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \quad (\text{I}) \right.$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_r = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \tau_{r\theta} - \frac{1}{r} \tau_{\theta\theta} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \quad (\text{J})$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial r} + \frac{2}{r} \tau_{r\theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \quad (\text{K})$$

$$[\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}]_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \quad (\text{L})$$

$$[\nabla^2 \mathbf{v}]_r = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \quad (\text{M})$$

$$[\nabla^2 \mathbf{v}]_\theta = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_\theta) \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} \quad (\text{N})$$

$$[\nabla^2 \mathbf{v}]_z = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial u_z}{\partial \theta^2} - \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \quad (\text{O})$$

$$[\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}]_r = u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} - \frac{u_\theta^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \quad (\text{P})$$

$$[\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}]_\theta = u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \quad (\text{Q})$$

$$[\mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}]_z = u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{R})$$

For Newtonian fluids

$$\begin{aligned} \frac{\tau : \nabla \mathbf{v}}{\mu} &= 2 \left[ \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] \\ &+ \left[ r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right]^2 + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right]^2 \\ &+ \left[ \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right]^2 - \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{S})$$

**Πίνακας 4.4**

#### 4.4.β Εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας

Πριν προβάλλουμε τις εξισώσεις διατήρησης της ενέργειας για ένα πολυσυστατικό σύστημα θα πρέπει να διευκρινίσουμε τις διάφορες επιδράσεις που συνεισφέρουν στο άνυσμα της ροής θερμότητας. Υπάρχουν δύο ακόμη επιδράσεις εκτός της αγωγής. Όταν η μέση ταχύτητα  $v_i$  μιας συνιστώσας  $i$  διαφέρει από τη μαζικά μέση ταχύτητα του μίγματος, τότε υπάρχει μια ροή μάζας  $\rho_i V_i$  της συνιστώσας  $i$  μέσω μίας κινούμενης επιφάνειας με τη μέση μαζική ταχύτητα του μίγματος. Αν η μέση (ανά μονάδα επιφάνειας) ενθαλπία του  $i$  συστατικού είναι  $h_i$  τα μόρια του θα μεταφερθούν μέσω της επιφάνειας μια επιπλέον ενθαλπία ανα μονάδα επιφάνειας και χρόνου ίση με  $h_i \rho_i V_i$  ή  $\rho h_i Y_i V_i$ . Η ολική ενθαλπία σε σχέση με τη μαζική μέση ταχύτητα είναι:

$$r \sum_{i=1}^N h_i Y_i V_i$$

Αυτή η ροή ενέργειας που προκαλείται από διεργασίες ενδοδιάχυσης είναι μια περαιτέρω συνιστώσα στη ροή θερμότητας  $q$ .

Ακόμα υπάρχουν οι συνεισφορές από τη λεγόμενη επίδραση Soret που λέει ότι οι θερμοκρασιακές βαθμίδες παρακαλούν ταχύτητες διάχυσης (θερμική διάχυση). Αντίθετα η επίδραση Dufour λέει ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης προκαλούν ροή θερμότητας. Η συνολική ροή θερμότητας ορίζεται ως εξής:

$$q = -I \nabla T + r \sum_{i=1}^N h_i Y_i V_i + R_u T \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{X_j a_i}{W_i D_{ij}} \right) (V_i - V_j) \quad (4.28)$$

Ακόμα χρησιμοποιούνται οι εξής σχέσεις:

$$e_i = e + \frac{u_i u_i}{2} \quad (4.29)$$

$$e = h - \frac{p}{r} = \sum_{i=1}^N h_i Y_i - \frac{p}{r} \quad (4.30)$$

$$h_i = \Delta h_{f,i}^o + \int_{T^0}^T C_{p,i} dT \quad (4.31)$$

όπου  $e_t$ : η συνολική ενέργεια ανά μονάδα μάζας

$e$ : η ειδική εσωτερική ενέργεια

$\Delta h_{f,i}^o$ : η ενθαλπία σχηματισμού του  $i$  συστατικού.

Στον πίνακα 4.5 παρατίθεται η εξίσωση της ενέργειας.

**Energy Equation in Several Coordinate Systems**

Rectangular coordinates ( $x, y, z$ ):

$$\begin{aligned} & \rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u_x \frac{\partial T}{\partial x} + u_y \frac{\partial T}{\partial y} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial t} + u_x \frac{\partial p}{\partial x} + u_y \frac{\partial p}{\partial y} + u_z \frac{\partial p}{\partial z} \right) \\ & - \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \sum_{i=1}^N \omega_i \Delta h_{f,i}^o \\ & - \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,z} \right) \right] \\ & + \mu \left\{ 2 \left[ \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_y}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_x}{\partial y} \right]^2 \right. \\ & \quad \left. + \left[ \frac{\partial u_x}{\partial y} + \frac{\partial u_x}{\partial z} \right]^2 + \left[ \frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right]^2 - \frac{2}{3} \left[ \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right]^2 \right\} \\ & + \rho \sum_{i=1}^N Y_i (f_{i,x} V_{i,x} + f_{i,y} V_{i,y} + f_{i,z} V_{i,z}) \end{aligned} \quad (A)$$

Cylindrical coordinates ( $r, \theta, z$ ):

$$\begin{aligned} & \rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \left( \frac{\partial p}{\partial t} - u_r \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial p}{\partial z} \right) \\ & - \lambda \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] - \sum_{i=1}^N \omega_i \Delta h_{f,i}^o \\ & - \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,\theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho T \sum_{i=1}^N C_{p,i} Y_i V_{i,z} \right) \right] \\ & + \mu \left\{ 2 \left[ \left( \frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left( \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{u_r}{r} \right)^2 + \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[ r \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right]^2 \right. \\ & \quad \left. + \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right]^2 + \left[ \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right]^2 \right. \\ & \quad \left. - \frac{2}{3} \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right]^2 \right\} \\ & + \rho \sum_{i=1}^N Y_i (f_{i,r} V_{i,r} + f_{i,\theta} V_{i,\theta} + f_{i,z} V_{i,z}) \end{aligned} \quad (B)$$

Πίνακας 4.5

Για να λυθεί το σύστημα των εξισώσεων διατήρησης για ένα πολυσυστατικό σύστημα πρέπει πρώτα να προσδιοριστούν οι ταχύτητες

διάχυσης. Ο προσεγγιστικός τρόπος είναι να χρησιμοποιηθεί ο νόμος του Fick, ενώ ο πιο ακριβής αλλά πολύ πιο τρόπος είναι να υπολογιστούν οι ταχύτητες από τη γενική εξίσωση διάχυσης για πολυσυστατικά συστήματα όπως αυτή λαμβάνεται μέσω ανάλυσης με τη χρήση της κινητικής θεωρίας των αερίων. Η εξίσωση αυτή είναι η εξής:

$$\nabla X_i = \sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j}{D_{ij}} (V_j - V_i) + (Y_i - X_i) \frac{\nabla p}{p} + \frac{r}{p} \sum_{j=1}^N Y_i Y_j (f_i - f_j) + \sum_{j=1}^N \frac{X_i X_j}{r D_{ij}} \left( \frac{a_j}{Y_j} - \frac{a_i}{Y_i} \right) \frac{\nabla T}{T} \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (4.32)$$

Όπου  $a_i$ : ο συντελεστής θερμικής διαχυτότητας του  $i$  συστατικού.

Η παραπάνω σχέση λέει ότι οι βαθμίδες συγκέντρωσης δημιουργούνται από ταχύτητες διάχυσης, βαθμίδες πίεσης, διαφορές πεδιακών δυνάμεων και επιδράσεις θερμικής διάχυσης.

Η γενική εξίσωση του διάχυσης μειώνεται στην εξίσωση του Fick για δυαδικά μίγματα όταν:

- i) Η θερμική διάχυση είναι αμελητέα
- ii) οι πεδιακές δυνάμεις είναι ίδιες για κάθε συστατικό και
- iii) είτε η πίεση είναι σταθερή είτε οι μοριακές μάζες των συστατικών είναι ίδιες.

#### **4.5 Επίλυση ενός πολυσυστατικού συστήματος**

Ακόμα χρήσιμες σχέσεις οι οποίες συμπληρώνουν τις παραπάνω εξισώσεις είναι οι εξής:

Ο ρυθμός παραγωγής/κατανάλωσης ενός συστατικού μέσω χημικών αντιδράσεων

$$w_i = W_i \sum_{k=1}^M (v''_{i,k} - v'_{i,k}) \mathcal{B}_k T^{a_k} e^{-\frac{E_{ak}}{R_u t}} \prod_{j=1}^N \left( \frac{X_j p}{R_u T} \right)^{V_{j,k}} \quad (4.33)$$

Όπου  $M$ : ο συνολικός αριθμός αντιδράσεων και

$N$ : ο συνολικός αριθμός συστατικών.



Η καταστατική εξίσωση

$$p = rR_u T \sum_{i=1}^N \frac{Y_i}{W_i} \quad (4.34)$$

και η σχέση μεταξύ  $X_i$  και  $Y_i$

$$X_i = \frac{Y_i/W_i}{\sum_{j=1}^N (Y_j/W_j)} \quad (4.35)$$

Αν τα  $V_i$  αντικατασταθούν μέσω του νόμου του Fick στις εξισώσεις των συστατικών και της ενέργειας τότε για ένα σύστημα με  $N$  συστατικά υπάρχουν  $N+6$  άγνωστοι. Αυτοί είναι:

$Y_1, Y_2, \dots, Y_N, \rho, T, p, u, v, w$

Οι  $N+6$  εξισώσεις που πρέπει να λυθούν είναι:

Μια εξίσωση συνολικής ενέργειας εξ. (4.18)

Τρεις εξισώσεις ορμής πίνακας 4.2

Μια εξίσωση ενέργειας πίνακας 4.5

$N-1$  εξισώσεις συστατικών πίνακας 4.1

Μια καταστατική εξίσωση εξ. (4.34)

Μια εξίσωση που συνδέει όλα τα  $Y_i$  π.χ.  $\sum Y_i = 1$

#### **4.6 Ο μετασχηματισμός SHVAB-ZEL'DOVICH**

Σε πολλές εφαρμογές μεγάλου ενδιαφέροντος πολλές από τις επιδράσεις που καθιστούν το παραπάνω σύστημα εξισώσεων πολύπλοκο μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Κάνοντας ακόμα μια σειρά από υποθέσεις μπορεί να απλοποιηθεί το παραπάνω σύστημα των εξισώσεων σημαντικά. Θεωρώντας αμελητέες:

- 1) τις πεδιακές δυνάμεις (όροι  $f_i$ )
- 2) τις επιδράσεις Soret και Dufour (όροι με  $\alpha_i$ )
- 3) όρους με βαθμίδες πιέσεων (για μόνιμη υποηχητική ροή  $p \approx \text{const.}$ )
- 4) το ολικό ιξώδες αμελητέο.

Ακόμα υποθέτοντας ότι οι δυαδικοί συντελεστές διάχυσης  $D_{ij}$  για όλα τα ζεύγη των συστατικών είναι ίσοι και ότι ο αριθμός Lewis είναι μονάδα. Οι ορισμοί των παρακάτω αδιάστατων αριθμών είναι:

$$\text{Lewis: } Le = \frac{l}{rC_p D} = \frac{a}{D}$$

$$\text{Prandtl: } Pr = \frac{C_p m}{l} = \frac{v}{a}$$

$$\text{Schmidt: } Sc = \frac{v}{D}$$

$$Le = \frac{Sc}{Pr}$$

Οπού:  $a$ : ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας

$D$ : Ο ρυθμός μεταφοράς μάζας

$v$ : ο ρυθμός μεταφοράς ορμής

Με τις παραπάνω υποθέσεις η Shvab-Zel'dovich μορφή της εξίσωσης των συστατικών είναι:

$$\nabla \cdot \{rvY_i - rD\nabla Y_i\} = w_i \quad (4.36)$$

Ενώ η Shvab-Zel'dovich μορφή της εξίσωσης της ενέργειας είναι:

$$\nabla \cdot \left\{ rv \int_{T^o}^T C_p dT - rD \nabla \int_{T^o}^T C_p dT \right\} = - \sum_{i=1}^N \Delta h_{f,i}^o w_i \quad (4.37)$$

Ο μετασχηματισμός Shcab-Zel'dovich είναι ιδιαίτερα χρήσιμος όταν μπορούμε να υποθέσουμε ότι μόνο μια (συνολική) χημική αντίδραση διέπει το σύστημα, άρα:

$$\sum_{i=1}^N v_i' M_i \rightarrow \sum_{i=1}^N v_i'' M_i \quad (4.38)$$

Σε αυτή τη περίπτωση:

$$\frac{w_i}{W_i (v_i'' - v_i')} = w \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (4.39)$$

Ορίζοντας δύο νέες παραμέτρους  $\eta_T$  και  $\eta_i$  ως (4.40), (4.41)

$$h_T = \frac{\int_{T^0}^T Cp dT}{\sum_{i=1}^N \Delta h_{j,i}^o W_i (v_i' - v_i'')} \quad (4.40)$$

$$h_i = \frac{Y_i}{W_i(v_i'' - v_i')}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (4.41)$$

η εξίσωση ενέργειας γίνεται :

$$\nabla \cdot [rvh_T - rD\nabla h_T] = w \quad (4.42)$$

και η εξίσωση συστατικών γίνεται :

$$\nabla \cdot [rvh_i - rD\nabla h_i] = w \quad (4.43)$$

Ο μη γραμμικός όρος  $w$  μπορεί να απαλειφθεί στις  $N$  από τις  $N+1$  εξισώσεις που μπορούν γενικά να γραφούν :

$$L(h) = w \quad (4.44)$$

όπου  $L$  ο γραμμικός τελεστής

$$L(h) = \nabla \cdot [rvh - rD\nabla h] \quad (4.45)$$

και  $h$  μπορεί να είναι  $h_T, h_1, h_2, \dots, h_N$

Το  $h_1$  μπορεί να ευρεθεί από την εξίσωση :

$$L(h_1) = w \quad (4.46)$$

και οι άλλες ροϊκές μεταβλητές μπορούν να προσδιοριστούν από την γραμμική συνάρτηση :

$$L(b) = 0 \quad (4.47)$$

όπου  $b$  μπορεί να είναι  $b_T, b_1, b_2, \dots, b_N$  και :

$$b_T = h_T - h_1, \quad b_2 = h_2 - h_1, \quad \dots \quad b_N = h_N - h_1 \quad (4.48)$$



## Βιβλιογραφία

Bilger, R.W. The structure of turbulent non-premixed flames 22nd Int. Symposium on Combustion (The Combustion Institute) (1988).

Bilger, R.W., Starner, S.H. and Kee, R.J. On reduced mechanism for CH<sub>4</sub>-air combustion in non-premixed flames Combust. Flame, 80 (1990).

Buch, K.A., Dahm, W.J., Dibble, R.W. and Barlow, R.S. Structure of equilibrium reaction rate fields in turbulent jet diffusion flames 24th Int. Symposium on Combustion (The Combustion Institute) (1992).

Buckmaster, J.D., Takeno, T., Mathematical modeling in combustion science. Springer – Verlag Berlin (1987).

Chung T.J., Numerical modeling in combustion. Press Taylor and Francis.

Cook, A.W. and Riley, J.J. (1994) A subgrid model for equilibrium chemistry in turbulent flows, Physics of Fluids, 6.

Godoy, S., Turbulent Diffusion Flames. University of London, Ph.D.Thesis (1982).

Glowinsky, R., Larrouturou, B., Teman, R., Numerical simulation of combustion phenomena, Springer Verlag Berlin (1985).

Hucknall, D.J., Chemistry of hydrocarbon combustion. Chapman and Hall London, New York (1985).

Jayatillaka, C.L.V., The influence of Prandtl number and surface roughness on the resistance of the laminar sub-layer to momentum and heat transfer, Imperial College, Mech. Eng. Dep. Report TWF/R/2, 1996.

Jones, W.P., Kollman, W., (Multi-scalar pdf-transport equations for turbulent diffusion flames. Fifth Symposium on Turbulent Shear Flows. Ed. Bradbury L.J.S., Springer Verlag Berlin (1985).

Kuo, K.K.Y., Principles of combustion. Press John Wiley and Sons (1986).

Lewis, B., Elbe, G., Combustion flames and explosions. Academic Press, New York (1959).

Libby, P.A. and Williams, F.A., Turbulent reacting flows Abacus Press (1993).

Liew, S.K., Flamelet models of turbulent non-premixed combustion. University of Southampton. PhD Thesis (1983).

Maas, U. and Pope, S.B. Simplifying Chemical Kinetics: Intrinsic Low-Dimensional Manifolds in Composition Space Combustion and Flames, 88 (1992).

Peters, N., Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion Pregamone Press (1984).