

## Ενότητα 3

### Θερμοχημεία μίγμάτων αέρα καυσίμου- Ιδιότητες εργαζόμενων μέσων

#### 3.1 Χαρακτηρισμός φλογών

Η καύση του μίγματος μέσα στον κύλινδρο είναι μία από τις διεργασίες που επηρεάζουν σημαντικά την ισχύ του κινητήρα, τον βαθμό απόδοσης και τις εκπομπές. Η μελέτη της καύσης είναι επομένως απαραίτητη προϋπόθεση για την κατανόηση των ΜΕΚ.

Στο βενζινοκινητήρα ο σπινθήρας του μπουζί δημιουργεί ενεργά κέντρα από όπου ξεκινάει η καύση. Στη συνέχεια η φλόγα διαδίδεται μέσα στο θάλαμο καύσης και σβήνει όταν πλησιάσει στα τοιχώματα.

Στο κινητήρα Diesel το καύσιμο ψεκάζεται μέσα στον κύλινδρο σε μία φάση που αυτός περιέχει αέρα υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, κοντά στο τέλος της συμπίεσης. Εδώ έχουμε αυτανάφλεξη σε περιοχές όπου το μίγμα που δημιουργείται έχει την κατάλληλη σύσταση και έτσι ξεκινάει καύση η οποία συνεχίζεται καθώς ο αέρας και το καύσιμο αναμιγνύονται στη διάρκεια του ψεκασμού.

Το κεφάλαιο αυτό εστιάζει στη θερμοχημεία της καύσης. Δηλαδή ασχολείται με τη σύσταση και τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των εργαζόμενων μέσων μέσα στους κυλίνδρους των μηχανών πριν και μετά την καύση, καθώς και με τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τις διεργασίες καύσης. Η καύση στους κινητήρες Otto και Diesel θα εξετασθεί από φαινομενολογική σκοπιά στις ενότητες 7 και 8. Στο σημείο αυτό θα ήταν χρήσιμο να παρουσιαστούν σε συντομία τα κύρια φαινόμενα που συνδέονται με την καύση στις ΜΕΚ.

Η διεργασία της καύσης είναι μία ταχεία, εξώθερμη αντίδραση αέριας φάσης, στην οποία το οξυγόνο είναι συνήθως ένα από τα αντιδρώντα. Η φλόγα είναι μία αντίδραση καύσης που μπορεί να διαδίδεται στο χώρο με υποχητική ταχύτητα. Η κίνηση της φλόγας σχετικά με το άκαυστο μίγμα είναι εδώ το κύριο χαρακτηριστικό. Η δομή της φλόγας δεν εξαρτάται από το αν αυτή κινείται σε σχέση με τον παρατηρητή, ή παραμένει στάσιμη και το αέριο τη διασχίζει. Το μέτωπο της φλόγας είναι η ζώνη στην οποία εντοπίζεται κυρίως η καύση. Πρόκειται για μία ζώνη ελάχιστου πάχους στην οποία παρατηρείται ισχυρή σύνδεση μεταξύ των φαινομένων της χημικής αντίδρασης, των διεργασιών μεταφοράς μάζας και θερμότητας και της ροής. Η παραγωγή θερμότητας και ενεργών (ιονισμένων) συστατικών επιταχύνουν σημαντικά την χημική αντίδραση, η οποία όμως περιορίζεται ανάλογα με την διαθεσιμότητα των αντιδρώντων, που μεταφέρονται στη ζώνη της φλόγας από το ρευστό. Όταν οι δύο αυτές διεργασίες βρίσκονται σε ισορροπία τότε η φλόγα σταθεροποιείται.

Οι φλόγες ταξινομούνται με βάση τα παρακάτω χαρακτηριστικά τους :

- (i) Τη σύσταση του μίγματος των αντιδρώντων κατά την είσοδο τους στη ζώνη καύσης. Όταν το καύσιμο και το οξυγόνο είναι ομογενώς αναμεμειγμένα (ίδια φάση!), τότε έχουμε τη λεγόμενη φλόγα προανάμιξης.

Όταν τα αντιδρώντα δεν είναι προαναμεμειγμένα και θα πρέπει να αναμιχθούν κοντά στη ζώνη αντίδρασης έχουμε μία φλόγα διάχυσης, όπου η ανάμιξη πραγματοποιείται με βάση διεργασίες διάχυσης.

- (ii) Το δεύτερο μέσο ταξινόμησης φλογών σχετίζεται με το αν η ροή των αντιδρώντων μέσα από τη ζώνη αντίδρασης είναι στρωτή ή τυρβώδης.

Στη στρωτή ροή η ανάμιξη και η μεταφορά γίνονται με μοριακές διεργασίες. Στρωτή ροή μπορεί να έχουμε μόνο για χαμηλούς αριθμούς Reynolds (ο λόγος των αδρανειακών δυνάμεων προς τις δυνάμεις ιξώδους του ρευστού).

Στην τυρβώδη ροή, η ανάμιξη και η μεταφορά ενισχύονται σημαντικά από τη μακροσκοπική σχετική κίνηση των δινών του ρευστού, που είναι και το κύριο χαρακτηριστικό αυτού του είδους της ροής.

- (iii) Ένας τρίτος τρόπος ταξινόμησης βασίζεται στο αν η φλόγα είναι σταθερή ή ασταθής (μόνιμη ή μεταβατική).  
Εδώ το κρίσιμο χαρακτηριστικό είναι το αν η δομή και η κίνηση της φλόγας μεταβάλλονται με το χρόνο.
- (iv) Τέλος η φλόγα χαρακτηρίζεται επίσης από την αρχική φάση των αντιδρώντων (στερεά, υγρά, αέρια).

Οι φλόγες της καύσης των MEK είναι μεταβατικές εξαιτίας του κύκλου λειτουργίας τους. Επίσης οι φλόγες αυτές είναι τυρβώδεις, για να μπορεί να ολοκληρώνεται γρήγορα η καύση στη μικρή διάρκεια ενός κύκλου.

Ο συμβατικός βενζινοκινητήρας καίει το καύσιμο με μεταβατική, τυρβώδη φλόγα προανάμιξης, και το μίγμα αέρα καυσίμου στο οποίο διαδίδεται η φλόγα βρίσκεται στην αέρια φάση.

Η καύση στο Diesel γίνεται με μεταβατική τυρβώδη φλόγα διάχυσης, και το καύσιμο είναι αρχικά στην υγρή φάση.

Παρακάτω εξετάζονται στοιχεία από τη θερμοδυναμική και τη χημική κινητική της καύσης των MEK.

### 3.2 Παραδοχή ιδανικού αερίου

Οι ουσίες από τις οποίες αποτελούνται τα εργαζόμενα μέσα στις MEK (οξυγόνο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρατμοί, ατμοί βενζίνης, κ.λ.π.) μπορούν να θεωρηθούν ιδανικά αέρια και το ίδιο το εργαζόμενο μέσο σαν ιδανικό μίγμα αερίων. Όλα τα αέρια επομένως και το μίγμα υπακούουν στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων :

$$pV = mRT = m \frac{\bar{R}}{M} T = n\bar{R}T \quad (3.1)$$

Από την θερμοδυναμική είναι γνωστές οι σχέσεις υπολογισμού της ειδικής εσωτερικής ενέργειας, ειδικής ενθαλπίας και ειδικής εντροπίας καθώς και της ειδικής θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο για ένα ιδανικό αέριο ή για ένα ιδανικό μίγμα αερίων.

### 3.3 Σύσταση του αέρα και των καυσίμων

Στις μηχανές εσωτερικής καύσης καίγονται καύσιμα με αέρα. Η σύσταση του ξηρού αέρα φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

Principle constituents of dry air

Gas	ppm by volume	Molecular weight	Mole fraction	Molar ratio
O <sub>2</sub>	209,500	31.998	0.2095	1
N <sub>2</sub>	780,900	28.012	0.7905	3.773
Ar	9,300	38.948		
CO <sub>2</sub>	300	44.009		
Air	1,000,000	28.962	1.0000	4.773

Για κάθε mol οξυγόνου στον αέρα υπάρχουν άλλα

$$\frac{1 - 0.2095}{0.2095} = 3.773$$

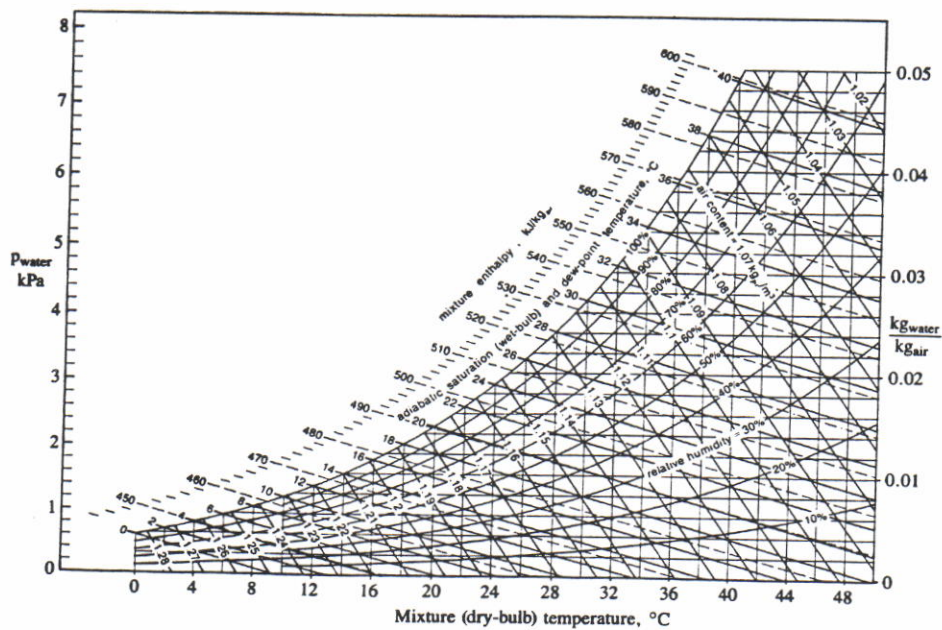
moles ατμοσφαιρικού αζώτου. Η πυκνότητα του ξηρού αέρα μπορεί να ληφθεί από την εξίσωση (3.1) με  $R=8314.3 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$  και  $M=28.962$

$$\rho(\text{kg/m}^3) = \frac{3.483 \times 10^{-3} p(\text{Pa})}{T(\text{K})} \quad (3.2)$$

Στην πραγματικότητα ο αέρας περιέχει υδρατμό σε ποσότητες από 1% έως 4% ανάλογα με την θερμοκρασία και το βαθμό κορεσμού.

Η σχετική υγρασία ορίζεται ως το πηλίκο της μερικής πίεσης των υδρατμών στον αέρα προς την τάση των κεκορεσμένων υδρατμών στην ίδια θερμοκρασία.

Η υγρασία του αέρα μετρείται με το ψυχομετρο υγρού και ξηρού βολβού. Αυτό αποτελείται από δύο θερμομέτρα που είναι εκτεθειμένα στη ροή του προς μέτρηση αέρα. Η θερμοκρασία του ξηρού βολβού είναι η θερμοκρασία του αέρα. Ο βολβός του άλλου θερμομέτρου διατηρείται υγρός με ένα φυτίλι που συγκοινωνεί με ένα δοχείο με νερό. Η θερμοκρασία του υγρού βολβού είναι χαμηλότερη από τη θερμοκρασία του ξηρού βολβού εξαιτίας της εξάτμισης νερού από το φυτίλι. Με καλή προσέγγιση μπορούμε να υποθέσουμε ότι η θερμοκρασία υγρού βολβού είναι η αδιαβατική θερμοκρασία κορεσμού. Έτσι η πίεση των υδρατμών μπορεί να ληφθεί από τις μετρημένες τιμές θερμοκρασιών ξηρού και υγρού βολβού και με χρήση ενός ψυχομετρικού χάρτη όπως αυτού της εικόνας 1.



**FIGURE 3-1**  
Psychrometric chart for air-water mixtures at 1 atmosphere. (From Reynolds.<sup>4</sup>)

Στο σχήμα 3.2 φαίνεται η επίδραση της υγρασίας στις ιδιότητες του αέρα.

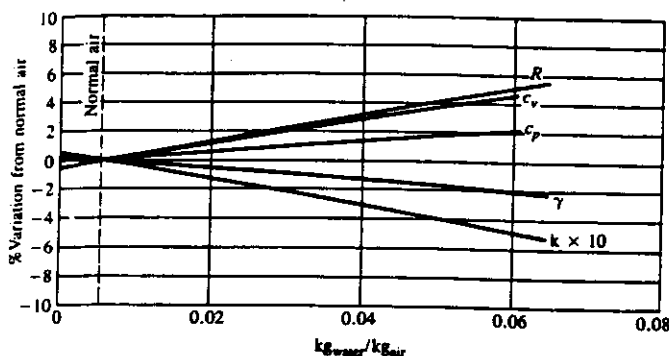


FIGURE 3-2  
Effect of humidity on properties of air:  $R$  is the gas constant;  $c_v$  and  $c_p$  are specific heats at constant volume and pressure, respectively;  $\gamma = c_p/c_v$ ;  $k$  is the thermal conductivity. (From Taylor.<sup>5</sup>)

### Σχήμα 3.2

Τα καύσιμα που χρησιμοποιούνται συνήθως στις ΜΕΚ είναι μίγματα πολλών διαφορετικών υδρογονανθράκων που λαμβάνονται κατά την κλασματική απόσταξη του αργού πετρελαίου. Οι βενζίνες και τα πετρέλαια αποτελούνται από τα στοιχεία άνθρακα και υδρογόνο σε αναλογία περίπου 86% και 14% αντίστοιχα (τα πετρέλαια μπορούν να περιέχουν μέχρι 1% θειάφι). Άλλα είδη καυσίμων είναι οι αλκοόλες (που περιέχουν επιπλέον οξυγόνο), τα αέρια καύσιμα (φυσικό αέριο CNG, και υγραέριο LPG). Οι ιδιότητες των πιο κοινών καυσίμων συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.

#### Data on fuel properties

Fuel	Formula (phase)	Molecular weight	Specific gravity: (density, † kg/m <sup>3</sup> )	Heat of vaporization, kJ/kg ‡	Specific heat		Higher heating value, MJ/kg	Lower heating value, MJ/kg	LHV of stoich. mixture, MJ/kg	(A/F) <sub>s</sub>	(F/A) <sub>s</sub>	Fuel octane rating	
					Liquid, kJ/kg · K	Vapor $c_p$ , kJ/kg · K						RON	MON
<i>Practical fuels</i> §													
Gasoline	C <sub>8</sub> H <sub>18.7</sub> (l)	~110	0.72-0.78	350	2.4	~1.7	47.3	44.0	2.83	14.6	0.0685	91-99	82-89
Light diesel	C <sub>9</sub> H <sub>18.8</sub> (l)	~170	0.78-0.84	270	2.2	~1.7	46.1	43.2	2.79	14.5	0.0690	—	—
Heavy diesel	C <sub>9</sub> H <sub>17.6</sub> (l)	~200	0.82-0.88	230	1.9	~1.7	45.5	42.8	2.85	14.4	0.0697	—	—
Natural gas	C <sub>2</sub> H <sub>3.8</sub> N <sub>0.14</sub> (g)	~18	(~0.79†)	—	—	~2	50	45	2.9	14.5	0.069	—	—
<i>Pure hydrocarbons</i>													
Methane	CH <sub>4</sub> (g)	16.04	(0.72†)	509	0.63	2.2	55.5	50.0	2.72	17.23	0.0580	120	120
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	44.10	0.51 (2.0†)	426	2.5	1.6	50.4	46.4	2.75	15.67	0.0638	112	97
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	114.23	0.692	308	2.1	1.63	47.8	44.3	2.75	15.13	0.0661	100	100
Cetane	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> (l)	226.44	0.773	358	—	1.6	47.3	44.0	2.78	14.82	0.0675	—	—
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	78.11	0.879	433	1.72	1.1	41.9	40.2	2.82	13.27	0.0753	—	115
Toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> (l)	92.14	0.867	412	1.68	1.1	42.5	40.6	2.79	13.50	0.0741	120	109
<i>Alcohols</i>													
Methanol	CH <sub>4</sub> O(l)	32.04	0.792	1103	2.6	1.72	22.7	20.0	2.68	6.47	0.155	106	92
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O(l)	46.07	0.785	840	2.5	1.93	29.7	26.9	2.69	9.00	0.111	107	89
<i>Other fuels</i>													
Carbon	C(s)	12.01	~2§	—	—	—	33.8	33.8	2.70	11.51	0.0869	—	—
Carbon monoxide	CO(g)	28.01	(1.25†)	—	—	1.05	10.1	10.1	2.91	2.467	0.405	—	—
Hydrogen	H <sub>2</sub> (g)	2.015	(0.090†)	—	—	1.44	142.0	120.0	3.40	34.3	0.0292	—	—

(l) liquid phase; (g) gaseous phase; (s) solid phase.

† Density in kg/m<sup>3</sup> at 0°C and 1 atm.

‡ At 1 atm and 25°C for liquid fuels; at 1 atm and boiling temperature for gaseous fuels.

§ Typical values.

RON, research octane number; MON, motor octane number.

Sources:

E. M. Goodger, *Hydrocarbon Fuels: Production, Properties and Performance of Liquids and Gases*, Macmillan, London, 1975.

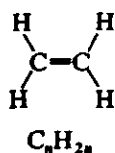
E. F. Obert, *Internal Combustion Engines and Air Pollution*, Intext Educational Publishers, 1973 edition.

C. F. Taylor, *The Internal Combustion Engine in Theory and Practice*, vol. 1, MIT Press, 1966.

J. W. Rose and J. R. Cooper (eds.), *Technical Data on Fuel*, 7th ed., British National Committee, World Energy Conference, London, 1977.

Κάποιες γνώσεις σχετικές με τις κατηγορίες υδρογονανθράκων που περιέχονται στα καύσιμα ΜΕΚ είναι απαραίτητες για την κατανόηση των μηχανισμών της καύσης και για αυτό παρατίθενται πιο κάτω.

**Olefins**  
(alkenes)

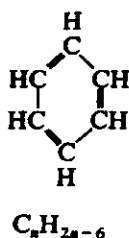


Open-chain hydrocarbons containing a double bond; hence they are unsaturated. Examples are:  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ethene (or ethylene);  $\text{C}_3\text{H}_6$ , propene (or propylene);  $\text{C}_4\text{H}_8$ , butene (or butylene); . . . From butene upwards several structural isomers are possible depending on the location of the double bond in the basic carbon chain. Straight- and branched-chain structures exist. Diolefins contain two double bonds.

**Acetylenes**  
(alkynes)  
 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$   
 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Open-chain unsaturated hydrocarbons containing one carbon-carbon triple bond. First member is acetylene,  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ . Additional members of the alkyne series comprise open-chain molecules, similar to higher alkenes but with each double bond replaced by a triple bond.

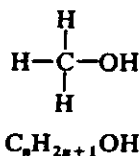
**Aromatics**



Building block for aromatic hydrocarbons is the benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) ring structure shown. This ring structure is very stable and accommodates additional  $-\text{CH}_2$  groups in side chains and not by ring expansion. Examples:  $\text{C}_7\text{H}_8$ , toluene;  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ , xylene (several structural arrangements); . . . More complex aromatic hydrocarbons incorporate ethyl, propyl, and heavier alkyl side chains in a variety of structural arrangements.

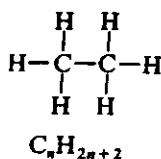
**Alcohols**

**Monohydric**  
**alcohols**



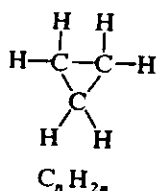
In these organic compounds, one hydroxyl ( $-\text{OH}$ ) group is substituted for one hydrogen atom. Thus methane becomes methyl alcohol,  $\text{CH}_3\text{OH}$  (also called methanol); ethane becomes ethyl alcohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (ethanol); etc.

**Paraffins**  
(alkanes)



Single-bonded open-chain saturated hydrocarbon molecules: i.e., no more hydrogen can be added. For the larger molecules straight-chain and branched-chain configurations exist. These are called normal (*n*-) and iso compounds, respectively. Examples:  $\text{CH}_4$ , methane;  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ethane;  $\text{C}_3\text{H}_8$ , propane;  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ , *n*-octane and isooctane. There are several "isooctanes," depending on the relative position of the branches. By isooctane is usually meant 2,2,4-trimethylpentane, indicating five carbon atoms in the straight chain (pentane) with three methyl ( $\text{CH}_3$ ) branches located respectively at C-atoms 2, 2, and 4. Radicals deficient in one hydrogen take the name methyl, ethyl, propyl, etc.

**Cycloparaffins**  
or **naphthenes**  
(cycloalkanes)



Single bond (no double bond) ring hydrocarbons. Unsaturated, since ring can be broken and additional hydrogen added. Examples:  $\text{C}_3\text{H}_6$ , cyclopropane (three C-atom ring);  $\text{C}_4\text{H}_8$ , cyclobutane (four C-atom ring);  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ , cyclopentane (five C-atom ring).

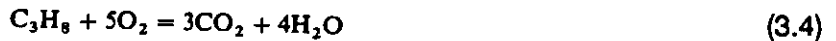
### 3.4 Στοιχειομετρία της καύσης

Στο κεφάλαιο αυτό θα εξαχθούν σχέσεις μεταξύ της σύστασης αέρα και καυσίμου και της σύστασης των προϊόντων της καύσης.

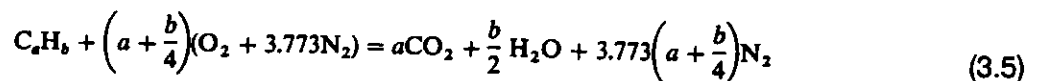
Εάν υπάρχει αρκετό οξυγόνο οι υδρογονάνθρακες του καυσίμου μπορούν να οξειδωθούν εντελώς, προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Για το παράδειγμα του προπανίου :



Εφαρμόζοντας ισοζύγια για τον άνθρακα, το υδρογόνο και το οξυγόνο προκύπτει :



Αν τώρα θεωρήσουμε τη συνολική αντίδραση ενός καυσίμου με τον αέρα παίρνουμε τη σχέση :



Η εξίσωση (3.5) προσδιορίζει τις στοιχειομετρικές αναλογίες αέρα καυσίμου :

$$\begin{aligned} \left(\frac{A}{F}\right)_s &= \left(\frac{F}{A}\right)_s^{-1} = \frac{(1 + y/4)(32 + 3.773 \times 28.16)}{12.011 + 1.008y} \\ &= \frac{34.56(4 + y)}{12.011 + 1.008y} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Η εικόνα 3.3 δείχνει τη μεταβολή του στοιχειομετρικού λόγου αέρα καυσίμου καθώς ο λόγος ατόμων υδρογόνου προς άνθρακα μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 1 (π.χ. βενζένιο) και 4 (μεθάνιο).

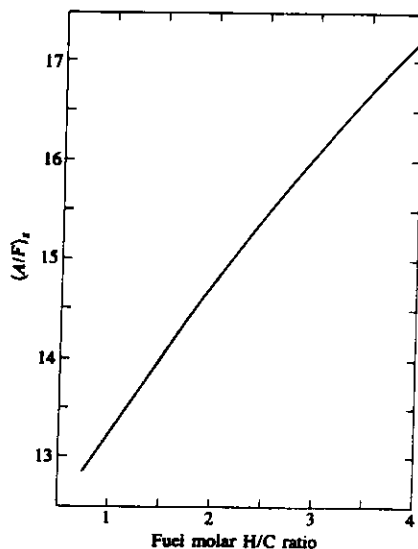
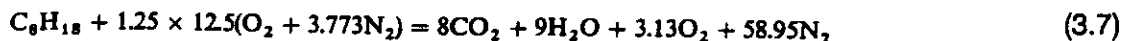


FIGURE 3-3  
Stoichiometric air/fuel ratio for air-hydrocarbon fuel mixtures as a function of fuel molar H/C ratio.

Σχήμα 3.3

Βέβαια μπορεί να γίνεται καύση επίσης και με φτωχά ή πλούσια μίγματα καυσίμου αέρα. Με περίσσεια αέρα, ο αέρας που περισσεύει εμφανίζεται αμετάβλητος στα προϊόντα της καύσης. Για παράδειγμα η καύση του ισοοκτανίου με λόγο αέρα  $\lambda = 1.25$  (περίσσεια αέρα 25%) δίνει :



Κατά την καύση ενός πλούσιου μίγματος η σύσταση των προϊόντων δεν μπορεί να προσδιορισθεί απλά και μόνο με τα ισοζύγια. Πρέπει να γίνουν παραπέρα παραδοχές για τη χημική σύσταση των προϊόντων.

Ο λόγος καυσίμου αέρα ως τον στοιχειομετρικό δίδεται από τη σχέση :

$$\phi = \frac{(F/A)_{actual}}{(F/A)_s} \quad (3.8)$$

Το αντίστροφο αυτού είναι ο λόγος αέρα καυσίμου προς τον στοιχειομετρικό :

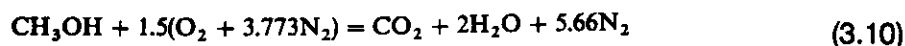
$$\lambda = \phi^{-1} = \frac{(A/F)_{actual}}{(A/F)_s} \quad (3.9)$$

For fuel-lean mixtures:  $\phi < 1, \lambda > 1$

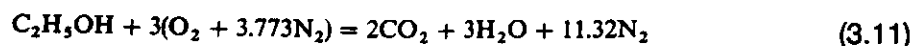
For stoichiometric mixtures:  $\phi = \lambda = 1$

For fuel-rich mixtures:  $\phi > 1, \lambda < 1$

Όταν το καύσιμο περιέχει οξυγόνο (π.χ. αλκοόλες), ακολουθείται η ίδια διαδικασία, μόνο που το οξυγόνο του καυσίμου. Για το παράδειγμα της καύσης της μεθυλικής αλκοόλης, η στοιχειομετρία της καύσης δίνει :

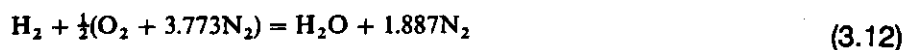


Οπότε ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα καυσίμου προκύπτει ίσος με 6.47. Αντίστοιχα για την αιθυλική αλκοόλη :



Και ο στοιχειομετρικός λόγος είναι ίσος με 9.

Για τη καύση υδρογόνου η στοιχειομετρία δίνει :



Και ο στοιχειομετρικός λόγος είναι ίσος με 34.3

### 3.5 Εφαρμογή του 1ου Θ.Α. στη καύση

#### 3.5.1 Ισοζύγια ενέργειας και ενθαλπίας

Σε μία διεργασία καύσης το καύσιμο και το οξειδωτικό αντιδρούν και παράγουν προϊόντα διαφορετικής σύστασης. Το πραγματικό μονοπάτι μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός αυτός, είναι γνωστό μόνο για απλά καύσιμα όπως είναι το υδρογόνο και το μεθάνιο, όχι όμως για τις βενζίνες και τα πετρέλαια. Παρόλα αυτά μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το 1ο ΘΑ για να συσχετίσουμε την τελική με την αρχική κατάσταση του μίγματος χωρίς να γνωρίζουμε τις λεπτομέρειες της διεργασίας.

Το 1ο ΘΑ συσχετίζει τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας (ή της ενθαλπίας για ένα ανοιχτό σύστημα) με έργο και τη θερμότητα που ανταλλάσσει το σύστημα με το περιβάλλον του. Κατά την εφαρμογή του 1ου ΘΑ σε ένα σύστημα του οποίου αλλάζει η χημική σύσταση θα πρέπει να προσέξουμε το συσχετισμό των καταστάσεων αναφοράς στις οποίες θεωρείται ότι κάθε χημική ένωση έχει μηδενική εσωτερική ενέργεια ή μηδενική ενθαλπία. Δηλαδή δεν μπορούμε να επιλέγουμε ελεύθερα τις καταστάσεις αναφοράς μηδενικής εσωτερικής ενέργειας ή ενθαλπίας για τις διάφορες ουσίες που μετασχηματίζονται ή μία στην άλλη κατά την αντίδραση.

Ας θεωρήσουμε ένα σύστημα μάζας  $m$  του οποίου η σύσταση μεταβάλλεται από αντιδρώντα σε προϊόντα μέσω χημικής αντίδρασης όπως φαίνεται στο σχήμα 3.4

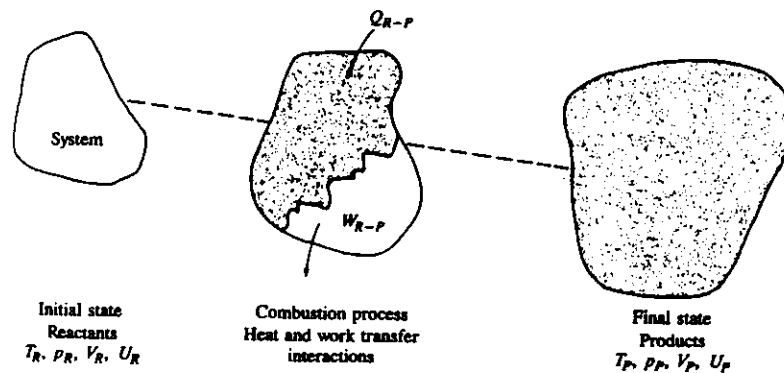


FIGURE 3-4  
System changing from reactants to products for first law analysis.

### Σχήμα 3.4

Εφαρμόζοντας το 1ο ΘΑ στο σύστημα αυτό μεταξύ αρχικής και τελικής καταστάσεως παίρνουμε

$$Q_{R-P} - W_{R-P} = U_P - U_R \quad (3.13)$$

Όπου χρησιμοποιείται η αγγλοσαξωνική σύμβαση για το πρόσημο του έργου (θετικό είναι το έργο που κάνει το σύστημα στο περιβάλλον του).

Ας θεωρήσουμε μία σειρά από απλές διεργασίες πρώτα πρώτα μία διεργασία σταθερού όγκου με ίδιες την αρχική και τελική θερμοκρασία τότε η εξίσωση 3.13 γίνεται :

$$Q_{R-P} = U'_P - U'_R = (\Delta U)_{V, T} \quad (3.14)$$

Η εσωτερική ενέργεια του συστήματος έχει υποστεί μία μεταβολή που μπορεί να μετρηθεί ή να υπολογιστεί. Οι διεργασίες καύσης είναι εξώθερμες. Επομένως η εσωτερική του συστήματος μας μειώνεται. Εάν η εξίσωση 3.14 εκφραστεί ανά mol καυσίμου τότε το αρνητικό του δεξιού μέλους της ονομάζεται θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερό όγκο.

Στη συνέχεια ας θεωρήσουμε μία διεργασία υπό σταθερή πίεση όπου η αρχική και τελική θερμοκρασία είναι ίδιες. Έχουμε :

$$W_{R-P} = \int_R^P p \, dV = p(V_P - V_R) \quad (3.15)$$

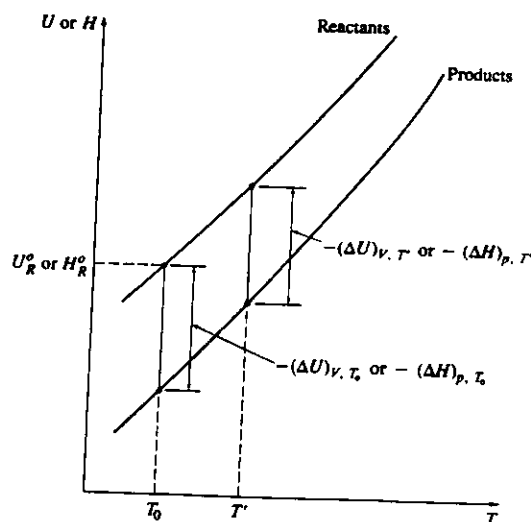


Οπότε η εξίσωση 3.13 γίνεται :

$$\begin{aligned} Q_{R-P} - p(V'_P - V'_R) &= U'_P - U'_R \\ Q_{R-P} &= (U'_P + pV'_P) - (U'_R + pV'_R) \\ &= H'_P - H'_R = (\Delta H)_{p, T'} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Εάν η εξίσωση 3.16 εκφραστεί ανά mol καυσίμου το αρνητικό του δεξιού μέλους της ονομάζεται θερμότητα αντίδρασης υπό σταθερή πίεση.

Οι διεργασίες αυτές μπορούν να παρασταθούν σε ένα διάγραμμα εσωτερικής ενέργειας ή ενθαλπίας αντίστοιχα και θερμοκρασίας, όπως αυτό του σχήματος 3.5



**FIGURE 3-5**  
Schematic plot of internal energy ( $U$ ) or enthalpy ( $H$ ) of reactants and products as a function of temperature.

### Σχήμα 3.5

Εάν δώσουμε μία τιμή αναφοράς για την ενθαλπία ή την εσωτερική ενέργεια αντιδρώντων στην θερμοκρασία  $T_0$  τότε αυτομάτως καθορίζουμε και την θερμότητα αντίδρασης σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία, αφού ορίζονται οι εξισώσεις των δύο γραμμών του σχήματος 3.5 (εσωτερική ενέργεια ή ενθαλπία αντιδρώντων και προϊόντων σαν συνάρτησεις της θερμοκρασίας). Σημειώστε η κλίση των καμπυλών αυτών (ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ή υπό σταθερό όγκο) αυξάνει με τη θερμοκρασία. Αντίστοιχα η απόλυτη τιμή της θερμότητας αντίδρασης μειώνεται με τη θερμοκρασία.

Η διαφορά μεταξύ των δύο θερμοτήτων αντίδρασης δίνεται από τη σχέση :

$$(\Delta H)_{p, T'} - (\Delta U)_{V, T'} = p(V'_P - V'_R) \quad (3.17)$$

Εάν τα προϊόντα και τα αντιδρώντα θεωρηθούν ιδανικά αέρια τότε η σχέση 3.17 γίνεται :

$$(\Delta H)_{p, T'} - (\Delta U)_{V, T'} = \bar{R}(n'_P - n'_R)T' \quad (3.18)$$

Όταν καίμε υδρογονάνθρακες το νερό του καυσαερίου μπορεί να είναι σε αέρια ή υγρή φάση. Η εσωτερική ενέργεια (ή ενθαλπία) των προϊόντων στις διεργασίες του σχήματος 3.5

εξαρτώνται από το ποσοστό του νερού που βρίσκεται στην υγρή φάση. Στο σχήμα 3.6α φαίνονται οι δύο οριακές περιπτώσεις (100% ατμός ή 100% νερό). Οι διαφορές της εσωτερικής ενέργειας μεταξύ των καμπυλών είναι :

$$|(\Delta U)_{v, T', \text{H}_2\text{O liq}}| - |(\Delta U)_{v, T', \text{H}_2\text{O vap}}| = m_{\text{H}_2\text{O}} u'_{f\theta \text{H}_2\text{O}} \quad (3.19)$$

Όπου λαμβάνεται υπόψη η ειδική εσωτερική ενέργεια ατμοποίησης του νερού στη θερμοκρασία και την πίεση των προϊόντων. Ανάλογες καμπύλες και σχέσεις ισχύουν και για την ενθαλπία :

$$|(\Delta H)_{p, T', \text{H}_2\text{O liq}}| - |(\Delta H)_{p, T', \text{H}_2\text{O vap}}| = m_{\text{H}_2\text{O}} h'_{f\theta \text{H}_2\text{O}} \quad (3.20)$$

Για κάποια καύσιμα που μπορεί να βρίσκονται εν μέρει σε υγρή μορφή σαν αντιδρώντα υπάρχει κάποια διαφορά στην εσωτερική ενέργεια ή την ενθαλπία των αντιδρώντων, που υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο (Σχήμα 3.6β).

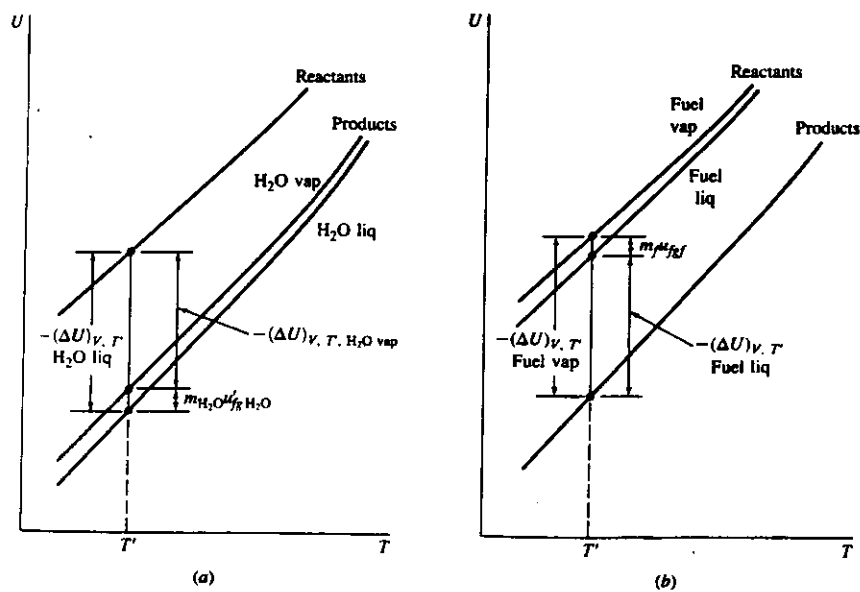


FIGURE 3-6  
Schematic plots of internal energy of reactants and products as a function of temperature. (a) Effect of water in products as either vapor or liquid. (b) Effect of fuel in reactants as either vapor or liquid.

Σχήμα 3.6

### 3.5.2 Ενθαλπίες σχηματισμού

Όταν γνωρίζουμε ακριβώς τη χημική σύσταση του καυσίμου, μπορούμε να συσχετίσουμε τις εσωτερικές ενέργειες ή τις ενθαλπίες των αντιδρώντων και των προϊόντων μέσω των ενθαλπιών σχηματισμού τους. Η ενθαλπία σχηματισμού μίας χημικής ένωσης είναι η αύξηση ενθαλπίας που συνοδεύει την αντίδραση σχηματισμού ενός mol της ένωσης από τα συστατικά της, όπου κάθε συστατικό της βρίσκεται στην θερμοδυναμικώς κανονική κατάσταση στη δοσμένη θερμοκρασία.

Η κανονική κατάσταση η οποία συμβολίζεται με τον εκθέτη  $^{\circ}$  είναι η κατάσταση σε πίεση μίας ατμόσφαιρας στη θεωρούμενη θερμοκρασία. Η πιο κοινή κατάσταση αναφοράς που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία για τέτοιου είδους υπολογισμούς είναι σε θερμοκρασία

298.15 K και πίεση 1 atm. Η ενθαλπία σχηματισμού βρίσκονται στους λεγόμενους πίνακες θερμοχημικών ιδιοτήτων. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων που μας ενδιαφέρουν για την καύση των υδρογονανθράκων.

TABLE 3.2  
Standard enthalpies of formation

Species	State†	$\Delta h_f^\circ$ , MJ/kmol
O <sub>2</sub>	Gas	0
N <sub>2</sub>	Gas	0
H <sub>2</sub>	Gas	0
C	Gas	0
CO <sub>2</sub>	Gas	-393.52
H <sub>2</sub> O	Gas	-241.83
H <sub>2</sub> O	Liquid	-285.84
CO	Gas	-110.54
CH <sub>4</sub>	Gas	-74.87
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Gas	-103.85
CH <sub>3</sub> OH	Gas	-201.17
CH <sub>3</sub> OH	Liquid	-238.58
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Gas	-208.45
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Liquid	-249.35

† At 298.15 K (25°C) and 1 atm.

Για μία δεδομένη αντίδραση η ενθαλπία των προϊόντων στην κανονική κατάσταση δίνεται από τη σχέση :

$$H_p^\circ = \sum_{\text{products}} n_i \Delta h_{f,i}^\circ \quad (3.21a)$$

Και η ενθαλπία των αντιδρώντων από τη σχέση :

$$H_R^\circ = \sum_{\text{reactants}} n_i \Delta h_{f,i}^\circ \quad (3.21b)$$

### 3.5.3 Θερμογόνος δύναμη καυσίμου

Όταν είναι άγνωστη η ακριβής χημική σύσταση του καυσίμου τότε θα πρέπει να μετρήσουμε τη θερμογόνο δύναμη.

Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου είναι ίση με τη θερμότητα αντίδρασης σε σταθερή πίεση ή σε σταθερό όγκο σε θερμοκρασία αναφοράς (25 °C) που προκύπτει κατά την τέλεια καύση (προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό) ενός kg καυσίμου.

$$\begin{aligned} Q_{HV_p} &= -(\Delta H)_{p, T_0} \\ Q_{HV_v} &= -(\Delta U)_{v, T_0} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Όταν τα καύσιμα περιέχουν υδρογόνο θα πρέπει να διευκρινίζεται αν το νερό είναι σε υγρή (ανώτερη θερμογόνος δύναμη) ή αέρια μορφή (κατώτερη θερμογόνος δύναμη). Η ανώτερη θερμογόνος δύναμη σχετίζεται με την κατώτερη θερμογόνο δύναμη με τη σχέση :

$$Q_{HHV_p} = Q_{LHV_p} + \left( \frac{m_{H_2O}}{m_f} \right) h_{f, H_2O} \quad (3.23)$$

Η θερμογόνος δύναμη ενός καυσίμου μετριέται με ειδικό θερμιδόμετρο. Για τα αέρια καύσιμα είναι πιο εύκολο και ακριβές να χρησιμοποιήσουμε ένα θερμιδόμετρο συνεχούς

ροής σε ατμοσφαιρική πίεση. Εδώ το αέριο καύσιμο καθίσταται κορεσμένο σε υδρατμούς και αναμιγνύεται με επαρκή για πλήρη καύση ροή αέρα κορεσμένου σε υδρατμούς, στη θερμοκρασία αναφοράς. Το μίγμα καίγεται σε έναν καυστήρα και στη συνέχεια τα προϊόντα ψύχονται σε ένα ψυγείο νερού μέχρι την αρχική θερμοκρασία. Από τη θερμότητα που μεταφέρεται στο νερό ψύξης υπολογίζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου.

Για υγρά και στερεά καύσιμα συνηθίζεται να καίγεται το καύσιμο με οξυγόνο υπό πίεση σε σταθερό όγκο μέσα σε ένα θερμιδόμετρο τύπου οβίδας. Ένα δείγμα του καυσίμου τοποθετείται μέσα στο θερμιδόμετρο, που είναι από ανοξείδωτο χάλυβα και βυθισμένο σε νερό ψύξης στη θερμοκρασία αναφοράς. Επαρκής ποσότητα νερού εισάγεται στην οβίδα ώστε να εξασφαλιστεί ο κορεσμός των προϊόντων της καύσης με νερό. Οξυγόνο σε πίεση 30 ατμοσφαιρών εισάγεται στην οβίδα και το μίγμα αναφλέγεται με ηλεκτρικά θερμαινόμενο σύρμα. Όταν ολοκληρωθεί η καύση μετράμε την θερμοκρασία της οβίδας και του νερού ψύξης. Έτσι υπολογίζεται η ανώτερη θερμογόνος δύναμη του καυσίμου υπό σταθερό όγκο.

### 3.5.4 Αδιαβατικές διεργασίες καύσης

Για μία αδιαβατική διεργασία σταθερού όγκου η εξίσωση 3.13 γίνεται

$$U_P - U_R = 0 \quad (3.24)$$

Εάν η εσωτερικές ενέργειες ή ενθαλπίες δίνονται σε σχέση με μία κατάσταση αναφοράς θερμοκρασίας  $T_0$  τότε

$$U_P(T_0) - U_R(T_0) = (\Delta U)_{V, T_0}$$

και η 3.24 γίνεται

$$[U_P(T) - U_P(T_0)] - [U_R(T) - U_R(T_0)] = -(\Delta U)_{V, T_0} \quad (3.25)$$

για μία αδιαβατική διεργασία σταθερής πίεσης η εξίσωση 3.13 δίνει :

και

$$[H_P(T) - H_P(T_0)] - [H_R(T) - H_R(T_0)] = -(\Delta H)_{P, T_0} \quad (3.26)$$

Το σχήμα 3.7 παρουσιάζει τις δύο αδιαβατικές διεργασίες καύσης που παρουσιάζονται εδώ.

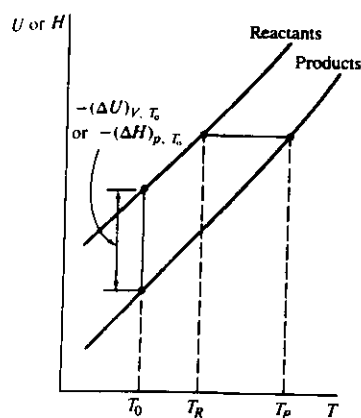


FIGURE 3-7  
Adiabatic constant-volume combustion process on  $U$ - $T$  diagram or adiabatic constant-pressure combustion process on  $H$ - $T$  diagram.

Η τελική θερμοκρασία των προϊόντων μίας αδιαβατικής διεργασίας καύσης λέγεται αδιαβατική διεργασία φλόγας. Παραδείγματα θα δοθούν στο σχήμα 3.11

### 3.5.5 Βαθμός απόδοσης καύσης MEK

Επειδή στην πράξη, (ιδιαίτερα για πλούσιο μίγμα) η καύση στις MEK είναι ατελής είναι χρήσιμο να ορίσουμε ένα βαθμό απόδοσης που να λαμβάνει υπόψη το ποσοστό της χημικής ενέργειας του καυσίμου που δεν αξιοποιείται. Αν θεωρήσουμε μία μάζα  $m$  η οποία διαπερνά τον όγκο ελέγχου που περιβάλλει την μηχανή (Σχήμα 3.8) η καθαρή εκλυόμενη χημική ενέργεια λόγω καύσης δίνεται από τη σχέση

$$[H_R(T_A) - H_P(T_A)] = m \left( \sum_{i, \text{reactants}} n_i \Delta \hat{h}_{f,i}^\circ - \sum_{i, \text{products}} n_i \Delta \hat{h}_{f,i}^\circ \right)$$

Εδώ χρησιμοποιούνται ενθαλπίες αφού οι υπολογισμοί γίνονται σε πίεση μίας ατμόσφαιρας. Ο βαθμός απόδοσης καύσης δίνεται από τη σχέση :

$$\eta_c = \frac{H_R(T_A) - H_P(T_A)}{m_f Q_{HV}} \quad (3.27)$$

Στο σχήμα 3.7 φαίνεται η εξάρτηση του βαθμού απόδοσης καύσης από το λόγο καυσίμου αέρα (αναφορικά με τον στοιχειομετρικό). Η υπεροχή των κινητήρων Diesel είναι εδώ προφανής.

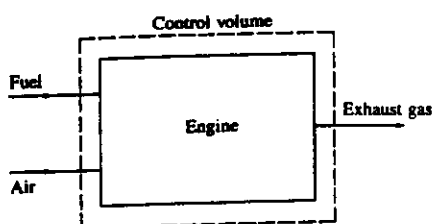


FIGURE 3-8  
Control volume surrounding engine.

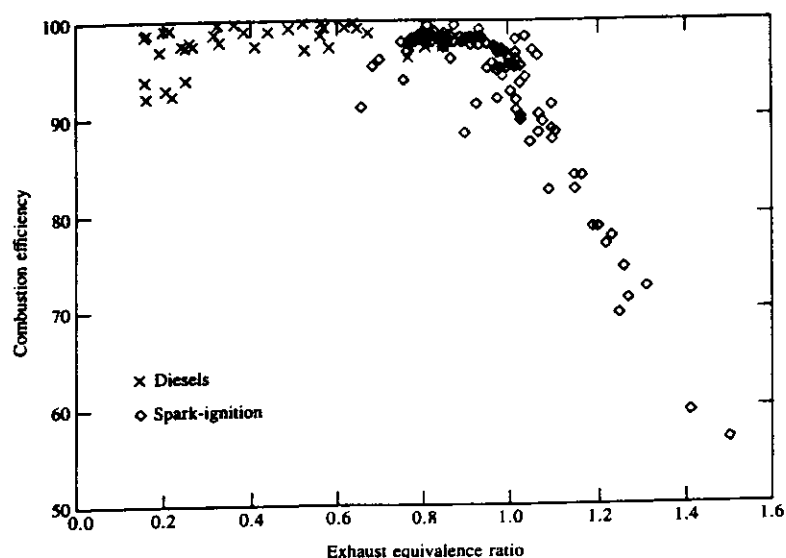


FIGURE 3-9  
Variation of engine combustion efficiency with fuel/air equivalence ratio.

Σχήματα 3.8 και 3.9

### 3.6 Εφαρμογές του 2ου ΘΑ στη καύση

#### 3.6.1 Εντροπία

Από τη θερμοδυναμική είναι γνωστός ο τρόπος υπολογισμού της εντροπίας ενός μίγματος ιδανικών αερίων γνωστής σύστασης. Όσα αναφέρθηκαν στα προηγούμενα για τη συσχέτιση των ενθαλπιών (και εσωτερικών ενεργειών) μιγμάτων αντιδρώντων και προϊόντων ισχύουν επίσης και για τις εντροπίες. Οι πίνακες με τις εντροπίες των χημικών ουσιών αναφέρονται συνήθως σε μηδενική εντροπία στους 0 Kelvin. Εάν οι εντροπίες όλων των στοιχείων σε μία θερμοκρασία αναφοράς τεθούν ίσες με μηδέν, τότε οι τιμές της εντροπίας ενός μίγματος αντιδρώντων δοσμένης σύστασης, καθώς και οι εντροπία του μίγματος των προϊόντων, δοσμένης σύστασης μπορούν να προσδιορισθούν.

#### 3.6.2 Μέγιστο δυνατό έργο που μπορεί να παράγει μία MEK

Μία MEK μπορεί να αναλυθεί θεωρούμενη ως ένα ανοιχτό σύστημα που ανταλλάσει θερμότητα και έργο με το περιβάλλον του. Εφαρμόζοντας το 2ο ΘΑ στον όγκο ελέγχου του σχήματος 3.8 μπορούμε να εξαγάγουμε μία έκφραση για το μέγιστο δυνατό ωφέλιμο έργο που μπορεί να μας δώσει η μηχανή.

Αν θεωρήσουμε μία μάζα ρευστού που διασχίζει τον όγκο ελέγχου του κινητήρα το πρώτο ΘΑ δίνει :

$$\Delta Q - \Delta W_U = \Delta H$$

Επειδή η θερμότητα πηγαινει στην ατμόσφαιρα, θερμοκρασίας  $T_A$ , το δεύτερο ΘΑ δίνει

$$\frac{\Delta Q}{T_A} \leq \Delta S$$

Οι δύο παραπάνω εξισώσεις συνδιάζονται ως εξής :

$$\Delta W_U \leq -(\Delta H - T_A \Delta S) = -\Delta B$$

Όπου B είναι η εξέργεια σε συνθήκες μόνιμης ροής. Συνήθως τα αντιδρώντα έχουν την πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Το μέγιστο ωφέλιμο έργο θα ληφθεί εάν και τα προϊόντα έχουν την πίεση και θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Υπό τις συνθήκες αυτές :

$$\begin{aligned} \Delta W_U &\leq -[(H - TS)_{P_{T_A}, P_A} - (H - TS)_{R_{T_A}, P_A}] = -(\Delta G)_{T_A, P_A} \\ \Delta W_{U \max} &= -(\Delta G)_{T_A, P_A} \end{aligned} \quad (3.28)$$

όπου G είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs.

Ενα θεμελιώδες μέτρο της αποτελεσματικότητας μίας πραγματικής MEK είναι ο εξεργειακός βαθμός απόδοσης :

$$\eta_a = \frac{\Delta W}{\Delta W_{U \max}} = \frac{\Delta W}{(\Delta G)_{T_A, P_A}} \quad (3.29)$$

Ο πίνακας 3.3 περιέχει ενθαλπίες και ελεύθερες ενέργειες αντιδράσεων καύσης.

TABLE 3.3  
Enthalpies and free energies of combustion reactions

Reaction†	$\Delta\hat{h}_{298}^{\circ}$ , MJ/kmol	$\Delta\hat{g}_{298}^{\circ}$ , MJ/kmol
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393.52	-394.40
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-240.91	-232.78
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-802.30	-800.76
$CH_4O(l) + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-638.59	-685.35
$C_2H_6(g) + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-2044.0	-2074.1
$C_6H_6(l) + \frac{15}{2}O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	-3135.2	-3175.1
$C_8H_{18}(l) + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	-5074.6	-5219.9

†  $H_2O$  (gas) in products.

Όπως φαίνεται από τον πίνακα η θερμογόνο δύναμη ενός καυσίμου είναι σχεδόν καθαρή εξέργεια και για αυτό συνήθως χρησιμοποιείται στην πράξη ο θερμικός βαθμός απόδοσης ως προς το καύσιμο :

$$\eta_f = \frac{W_c}{m_f Q_{HV}} \quad (3.30)$$

Μερικές φορές είναι σκόπιμο να ξεχωρίσουμε τα αποτελέσματα της ατελούς καύσης και να ορίσουμε τον ακόλουθο θερμικό βαθμό απόδοσης.

$$\eta_t = \frac{W_c}{H_R(T_A) - H_P(T_A)} = - \frac{W_c}{(\Delta H)_{T_A}} = \frac{W_c}{\eta_c m_f Q_{HV}} \quad (3.31)$$

### 3.7 Υπορουτίνες υπολογισμού θερμοδυναμικών μεταβλητών

Όταν χρειάζεται μεγάλος αριθμός υπολογισμών ή απαιτείται υψηλή ακρίβεια τότε οι υπολογισμοί γίνονται με χρήση Η/Υ. Εδώ θα παρουσιαστούν τέτοιου είδους σχέσεις που έχουν ληφθεί από το πρόγραμμα υπολογισμών χημικής ισορροπίας της NASA.

Για κάθε ουσία  $i$  σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασία  $T$  (Kelvin) η ειδική θερμοχωρητικότητα δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{\bar{c}_{p,i}}{R} = a_{i1} + a_{i2} T + a_{i3} T^2 + a_{i4} T^3 + a_{i5} T^4 \quad (3.32)$$

Η ενθαλπία αντίστοιχα δίνεται από τη σχέση :

$$\frac{\bar{h}_i}{RT} = a_{i1} + \frac{a_{i2}}{2} T + \frac{a_{i3}}{3} T^2 + \frac{a_{i4}}{4} T^3 + \frac{a_{i5}}{5} T^4 + \frac{a_{i6}}{T} \quad (3.33)$$

και η εντροπία από τη σχέση :

$$\frac{\bar{s}_i}{R} = a_{i1} \ln T + a_{i2} T + \frac{a_{i3}}{2} T^2 + \frac{a_{i4}}{3} T^3 + \frac{a_{i5}}{4} T^4 + a_{i7} \quad (3.34)$$

Οι τιμές των συντελεστών για τις παραπάνω εξισώσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 3.4 για διάφορα αέρια. Ο πίνακας έχει δύο περιοχές θερμοκρασιών. Η χαμηλή χρησιμοποιείται για τα αντιδρώντα και η υψηλή για τα προϊόντα της καύσης. Το σχήμα 3.10 δίνει την εξάρτηση του  $c_p$  από τη θερμοκρασία για διάφορες ουσίες.

Coefficients for species thermodynamic properties

Species	T range, K	a <sub>11</sub>	a <sub>12</sub>	a <sub>13</sub>	a <sub>14</sub>	a <sub>15</sub>	a <sub>16</sub>	a <sub>17</sub>
CO <sub>2</sub>	1000-5000	0.44608(+1)	0.30982(-2)	-0.12393(-5)	0.22741(-9)	-0.15526(-13)	-0.48961(+5)	-0.98636(0)
	300-1000	0.24008(+1)	0.87351(-2)	-0.66071(-5)	0.20022(-8)	0.63274(-15)	-0.48378(+5)	0.96951(+1)
H <sub>2</sub> O	1000-5000	0.27168(+1)	0.29451(-2)	-0.80224(-6)	0.10227(-9)	-0.48472(-14)	-0.29906(+5)	0.66306(+1)
	300-1000	0.40701(+1)	-0.11084(-2)	0.41521(-5)	-0.29637(-8)	0.80702(-12)	-0.30280(+5)	-0.32270(0)
CO	1000-5000	0.29841(+1)	0.14891(-2)	-0.57900(-6)	0.10365(-9)	-0.69354(-14)	-0.14245(+5)	0.63479(+1)
	300-1000	0.37101(+1)	-0.16191(-2)	0.36924(-5)	-0.20320(-8)	0.23953(-12)	-0.14356(+5)	0.29555(+1)
H <sub>2</sub>	1000-5000	0.31002(+1)	0.51119(-3)	0.52644(-7)	-0.34910(-10)	0.36945(-14)	-0.87738(+3)	-0.19629(+1)
	300-1000	0.30574(+1)	0.26765(-2)	-0.58099(-5)	0.55210(-8)	-0.18123(-11)	-0.98890(+3)	-0.22997(+1)
O <sub>2</sub>	1000-5000	0.36220(+1)	0.73618(-3)	-0.19652(-6)	0.36202(-10)	-0.28946(-14)	-0.12020(+4)	0.36151(+1)
	300-1000	0.36256(+1)	-0.18782(-2)	0.70555(-5)	-0.67635(-8)	0.21556(-11)	-0.10475(+4)	0.43053(+1)
N <sub>2</sub>	1000-5000	0.28963(+1)	0.15155(-2)	-0.57235(-6)	0.99807(-10)	-0.65224(-14)	-0.90586(+3)	0.61615(+1)
	300-1000	0.36748(+1)	-0.12082(-2)	0.23240(-5)	-0.63218(-9)	-0.22577(-12)	-0.10612(+4)	0.23580(+1)
OH	1000-5000	0.29106(+1)	0.95932(-3)	-0.19442(-6)	0.13757(-10)	0.14225(-15)	0.39354(+4)	0.54423(+1)
NO	1000-5000	0.31890(+1)	0.13382(-2)	-0.52899(-6)	0.95919(-10)	-0.64848(-14)	0.98283(+4)	0.67458(+1)
O	1000-5000	0.25421(+1)	-0.27551(-4)	-0.31028(-8)	0.45511(-11)	-0.43681(-15)	0.29231(+5)	0.49203(+1)
H	1000-5000	0.25(+1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.25472(+5)	-0.46012(0)

Source: NASA Equilibrium Code.<sup>9</sup>

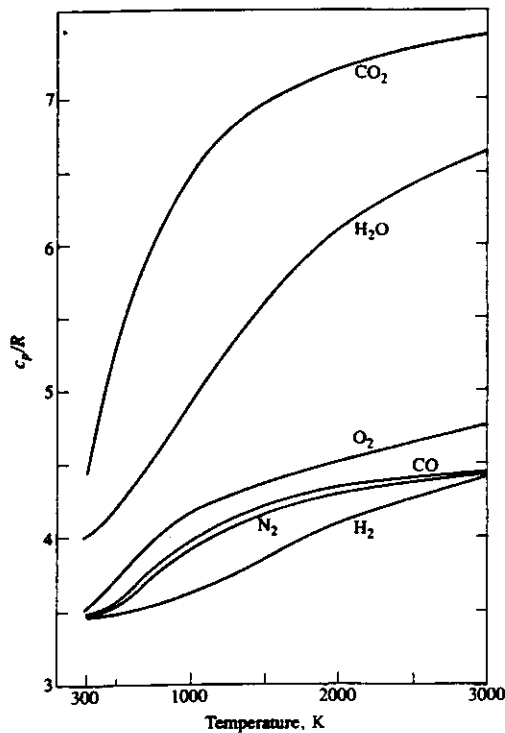


FIGURE 3.10  
Specific heat at constant pressure,  $c_p/R$ , as function of temperature for species CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CO. (From JANAF tables.<sup>8</sup>)

Πολυωνυμικές εκφράσεις για τις θερμοδυναμικές συντεταγμένες διαφόρων καυσίμων (σε αέρια φάση) δίνονται παρακάτω.

$$\tilde{c}_{p,f} = A_{f1} + A_{f2}t + A_{f3}t^2 + A_{f4}t^3 + \frac{A_{f5}}{t^2} \quad (3.35)$$

$$\tilde{h}_f = A_{f1}t + A_{f2} \frac{t^2}{2} + A_{f3} \frac{t^3}{3} + A_{f4} \frac{t^4}{4} - \frac{A_{f5}}{t} + A_{f6} + A_{f8} \quad (3.36)$$



Οι σταθερές παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5

TABLE 3-5  
Coefficients for polynomials [Eqs. (3.35) and (3.36)] for fuel enthalpy and specific heat

Fuel	Formula	Molecular weight	(A/F) <sub>0</sub>	(F/A) <sub>0</sub>	A <sub>f1</sub>	A <sub>f2</sub>	A <sub>f3</sub>	A <sub>f4</sub>	A <sub>f5</sub>	A <sub>f6</sub>	A <sub>f0</sub>
Methane	CH <sub>4</sub>	16.04	17.23	0.0580	-0.29149	26.327	-10.610	1.5656	0.16573	-18.331	4.3000
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	15.67	0.0638	-1.4867	74.339	-39.065	8.0543	0.01219	-27.313	8.852
Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	15.24	0.0656	-20.777	210.48	-164.125	52.832	0.56635	-39.836	15.611
Isooctane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114.2	15.14	0.0661	-0.55313	181.62	-97.787	20.402	-0.03095	-60.751	20.232
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	32.04	6.47	0.1546	-2.7059	44.168	-27.501	7.2193	0.20299	-48.288	5.3375
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	9.00	0.1111	6.990	39.741	-11.926	0	0	-60.214	7.6135
Gasoline	C <sub>8.26</sub> H <sub>15.5</sub>	114.8	14.64	0.0683	-24.078	256.63	-201.68	64.750	0.5808	-27.562	17.792
	C <sub>7.78</sub> H <sub>13.1</sub>	106.4	14.37	0.0696	-22.501	227.99	-177.26	56.048	0.4845	-17.578	15.235
Diesel	C <sub>10.8</sub> H <sub>18.7</sub>	148.6	14.4	0.0694	-9.1063	246.97	-143.74	32.329	0.0518	-50.128	23.514

Units of A<sub>f</sub>, such that h<sub>f</sub> is in kcal/gmol and  $\bar{c}_{p,f}$  is in cal/gmol·K with  $t = T(K)/1000$ .  
A<sub>f6</sub> gives enthalpy datum at 298.15 K; (A<sub>f6</sub> + A<sub>f0</sub>) gives enthalpy datum at 0 K.

### 3.8 Σύσταση του καυσαερίου

Οι μετρήσεις της σύστασης του καυσαερίου κινητήρων είναι στις μέρες μας διαδικασία ρουτίνας που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των εκπομπών ρύπων των κινητήρων (μονοξειδίο του άνθρακα, οξειδία του αζώτου, άκαυστοι υδρογονάνθρακες, σωματίδια αιθάλης). Επίσης με τις μετρήσεις αυτές μπορεί να προσδιορισθεί ο λόγος αέρα καυσίμου. Στο κεφάλαιο αυτό θα δούμε τυπικές συστάσεις του καυσαερίου κινητήρων καθώς και τεχνικές υπολογισμού του λόγου αέρα με βάση τη σύσταση των καυσαερίων.

#### 3.8.1 Δεδομένα συγκεντρώσεων συστατικών του καυσαερίου

Η μέτρηση της περιεκτικότητας των διαφόρων ουσιών στο καυσαέριο γίνεται με τους λεγόμενους αναλυτές καυσαερίων, στους οποίους εισάγεται μικρό ποσοστό της ροής του καυσαερίου μέσα από ειδική γραμμή δειγματοληψίας. Μέρος του δείγματος οδηγείται στον αναλυτή ακαύστων υδρογονανθράκων ο οποίος λειτουργεί με την αρχή του ιονισμού φλόγας (FID). Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο δείγμα του καυσαερίου καίγονται σε φλόγα υδρογόνου και παράγουν αριθμό ιόντων ανάλογο με τον αριθμό ατόμων άνθρακα που καίγονται. Πρόκειται δηλαδή για έναν απαριθμητή ατόμων άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις ακαύστων υδρογονανθράκων εκφράζονται συνήθως σε ppm ανηγμένοι σε C1. Αν τα αποτελέσματα τυχαίνει να εκφράζονται σαν ppm C3 (προπάνιο) ή ppm C6 (εξάνιο), τότε πολλαπλασιάζουμε με 3 ή 6 αντίστοιχα για να μετατρέψουμε σε C1. Οι τιμές συγκεντρώσεων HC που μετράμε με τον αναλυτή FID είναι περίπου διπλάσιες από αυτές που μετρούσαν οι παλαιότεροι αναλυτές NDIR. Η ανάλυση μιγμάτων ακαύστου καυσίμου και αέρα παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Γενικά η γραμμή δειγματοληψίας που οδηγεί σε αναλυτές υδρογονανθράκων θα πρέπει να είναι μικρού μήκους και θερμαινόμενοι για να αποφεύγεται η συμπύκνωση μέρους των υδρογονανθράκων.

Το μονοξειδίο και το διοξειδίο του άνθρακα του καυσαερίου μετρώνται με αναλυτές απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας (NDIR). Εδώ η απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από ένα κύλινδρο που περιέχει καυσαέριο γνωστής σύστασης συγκρίνεται με την απορρόφηση από έναν κύλινδρο αναφοράς. Ο αισθητής περιέχει το αέριο του οποίου

μετράμε την σύνθεση σε δύο διαμερίσματα που διαχωρίζονται από ένα διάφραγμα. Η ακτινοβολία που δεν απορροφάται από τον κύλινδρο του δείγματος απορροφάται από το αέριο στην μία πλευρά του διαφράγματος. Η ακτινοβολία που δεν απορροφάται από τον κύλινδρο αναφοράς απορροφάται από το αέριο στην άλλη πλευρά του διαφράγματος. Διαφορετική απορρόφηση ακτινοβολίας στα δύο ημίση του αισθητή οδηγεί σε διαφορά πίεσης που μπορεί να μετρηθεί. Η μέτρηση πρέπει να γίνει με ξηρό καυσαέριο επειδή το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρης ακτινοβολίας του υδρατμού πέφτει πάνω στο φάσμα απορρόφησης των δύο αερίων που μετράμε.

Οι συγκεντρώσεις οξυγόνου μετρώνται συνήθως με παραμαγνητικούς αναλυτές ή ακόμη και με κατάλληλη επεξεργασία σημάτων που δίνουν οι αισθητές ζirkονίου (αισθητές λ).

Τα οξειδία του αζώτου μετρώνται με τον αναλυτή χημειοφωταύγειας. Το μονοξειδίο του αζώτου στο δείγμα του καυσαερίου αντιδρά με όζον που παράγεται από έναν οζονιστήρα. Η αντίδραση παράγει μόρια  $\text{NO}_2$  σε κατάσταση διέγερσης, τα οποία εκπέμπουν ακτινοβολία καθώς επανέρχονται στην κατάσταση ηρεμίας. Η ακτινοβολία μετριέται με έναν φωτοπολλαπλασιαστεί και είναι ανάλογη με την ποσότητα του  $\text{NO}$ . Το όργανο μπορεί επίσης να μετατρέψει το  $\text{NO}_2$  του δείγματος καυσαερίου σε  $\text{NO}$  περνώντας το μέσα από ένα θερμαινόμενο ανοξειδωτό σωλήνα έτσι ώστε να μετρώνται τα συνολικά  $\text{NO}_x$ .

Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό όλων των ανόργανων συστατικών του καυσαερίου ή για να μετρηθούν οι συγκεντρώσεις των επιμέρους υδρογονανθράκων στο μίγμα των ακαύστων  $\text{HC}$  του καυσαερίου.

Οι εκπομπές αιθάλης μετρώνται με συλλογή σε φίλτρο των σωματιδίων από τη ροή δείγματος του καυσαερίου και στη συνέχεια ζύγιση και διύλιση για τον προσδιορισμό του στερεού και διαλυτού μέρους.

### 3.8.1.1 Σύσταση του καυσαερίου βενζινοκινητήρων

Στο σχήμα 3.11 φαίνονται αποτελέσματα μετρήσεων σύστασης ξηρού καυσαερίου διαφόρων τύπων βενζινοκινητήρων σε διάφορα σημεία λειτουργίας.

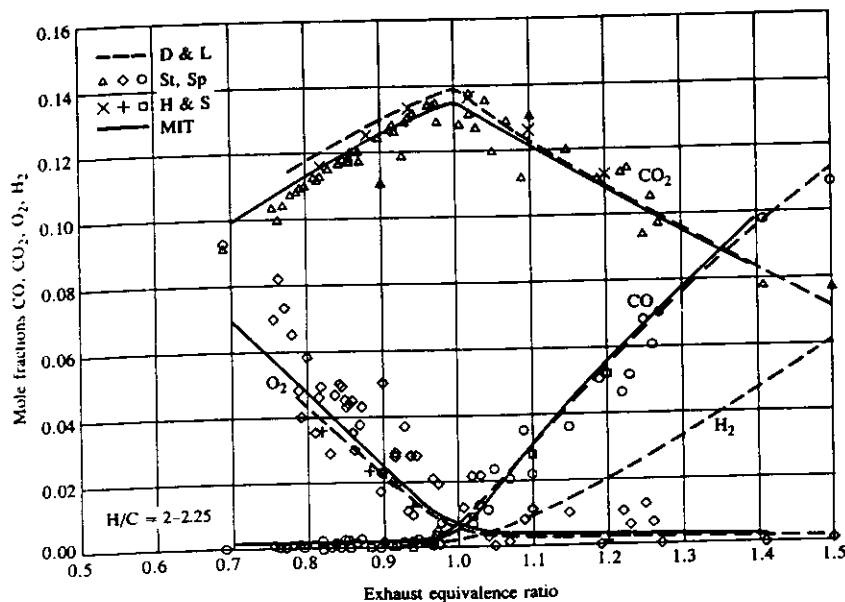
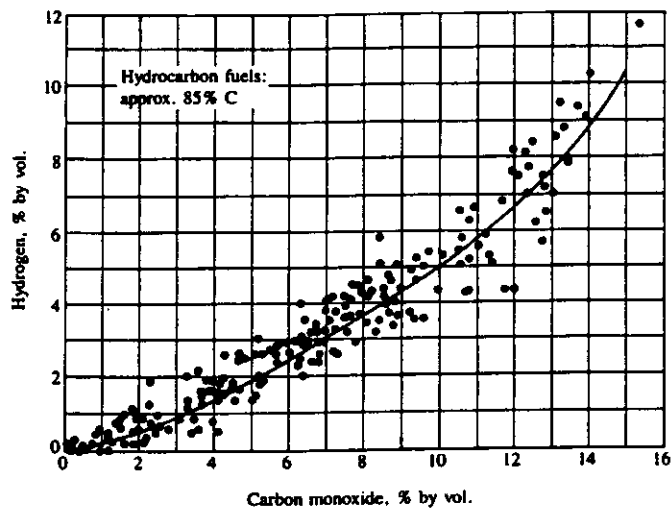


FIGURE 3.11 Spark-ignition engine exhaust gas composition data in mole fractions as a function of fuel/air equivalence ratio. Fuels: gasoline and isooctane, H/C 2 to 2.25. (From D'Alleva and Lovell,<sup>24</sup> Stivender,<sup>25</sup> Harrington and Shishu,<sup>26</sup> Spindt,<sup>27</sup> and data from the author's laboratory at MIT.)

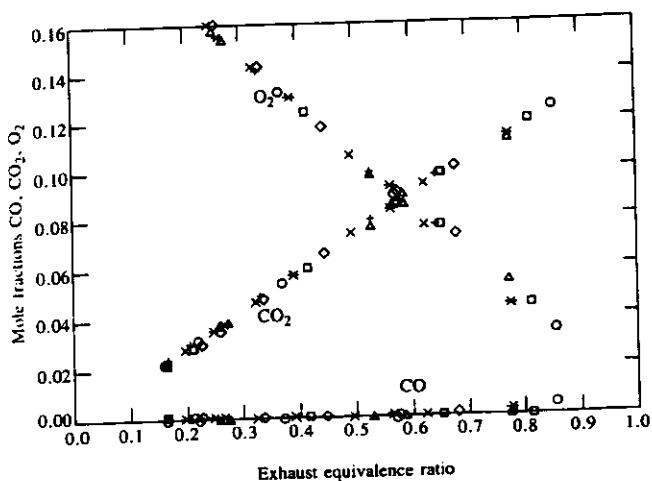
Στο σχήμα 3.12 φαίνεται μία συσχέτιση των περιεκτικότητων υδρογόνου και μονοξειδίου του άνθρακα σε βενζινοκινητήρες.



**FIGURE 3.12**  
Hydrogen concentration in spark-ignition engine exhaust as a function of carbon monoxide concentration. Units: percent by volume.<sup>30</sup>

### 3.8.1.2 Αεδομένα από μετρήσεις καυσαερίων Diesel

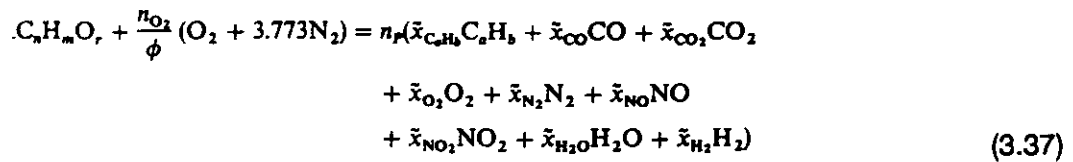
Στο σχήμα 3.13 φαίνονται τα αποτελέσματα μετρήσεων της σύστασης ξηρού καυσαερίων κινητήρων Diesel. Οι συγκεντρώσεις οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα μεταβάλλονται γραμμικά με τον λόγο αέρα ενώ οι συγκεντρώσεις CO, HC είναι εξαιρετικά χαμηλές.



**FIGURE 3.13**  
Exhaust gas composition from several diesel engines in mole fractions on a dry basis as a function of fuel/air equivalence ratio.<sup>31</sup>

### 3.9 Προσδιορισμός του λόγου αέρα με βάση τη σύσταση του καυσαερίου

Η συνολική αντίδραση καύσης του καυσίμου στον κινητήρα μπορεί να γραφεί ως εξής :



όπου  $\phi$  είναι ο λόγος καυσίμου αέρα ως προς τον στοιχειομετρικό.

Ο αριθμός μορίων οξυγόνου που απαιτείται για τέλεια καύση δίνεται από τη σχέση

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για τη χρήση της εξίσωσης 3.37 για τον προσδιορισμό του  $\phi$ . Συνήθως χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις  $CO_2$  και  $NO_x$  και  $HC$ . Οι παραπάνω συγκεντρώσεις αφορούν το ξηρό καυσαέριο στην εξίσωση 3.37 υπάρχουν 7 άγνωστοι.

Για την απαλοιφή των αγνώστων χρειαζόμαστε 7 εξισώσεις επιπλέον. Πέντε εξισώσεις μπορούν να ληφθούν από τον ορισμό του μοριακού κλάσματος και τα ισοζύγια ατόμων των 4 στοιχείων :

Ισοζύγιο άνθρακα :

$$n = n_p(a\bar{x}_{C_2H_6} + \bar{x}_{CO} + \bar{x}_{CO_2}) \quad (3.38)$$

Ισοζύγιο υδρογόνου

$$m = n_p(b\bar{x}_{C_2H_6} + 2\bar{x}_{H_2O} + 2\bar{x}_{H_2}) \quad (3.39)$$

Ισοζύγιο οξυγόνου

$$r + \frac{2n_{O_2}}{\phi} = n_p(\bar{x}_{CO} + 2\bar{x}_{CO_2} + \bar{x}_{NO} + 2\bar{x}_{O_2} + \bar{x}_{H_2O}) \quad (3.40)$$

Ισοζύγιο αζώτου

$$\frac{7.546n_{O_2}}{\phi} = n_p(2\bar{x}_{N_2} + \bar{x}_{NO}) \quad (3.41)$$

Αθροισμα μοριακών κλασμάτων

$$\bar{x}_{C_2H_6} + \bar{x}_{CO} + \bar{x}_{H_2} + \bar{x}_{H_2O} + \bar{x}_{N_2} + \bar{x}_{NO} + \bar{x}_{CO_2} + \bar{x}_{O_2} = 1 \quad (3.42)$$

Μια επιπλέον παραδοχή είναι η παραδοχή της ισορροπίας της αντίδρασης του υδραερίου:

$$\frac{\bar{x}_{CO} \bar{x}_{H_2O}}{\bar{x}_{CO_2} \bar{x}_{H_2}} = K \quad (3.43)$$

όπου  $K=3.8$

Για την ολοκλήρωση του υπολογισμού μπορεί να γίνουν παραπέρα παραδοχές που συνοψίζονται παρακάτω.

Για καύσιμα που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο και όταν όλες οι μετρήσεις γίνονται με ξηρό καυσαέριο τότε ο λόγος αέρα καυσίμου δίνεται από τη σχέση

$$\left(\frac{A}{F}\right) = 4.773 \left(\frac{M_{air}}{M_f}\right) \frac{(CO_2) + (CO)/2 + (H_2O)/2 + (NO)/2 + (NO_2) + (O_2)}{(HC) + (CO) + (CO_2)} \quad (3.44)$$

όπου :  $M_{air} = 28.96$ ,  $M_f = 12.01 + 1.008y$  where  $y$  is the H/C ratio of the fuel,  
(HC) is molar percent unburned hydrocarbons as  $C_1$ , and

και

$$(H_2O) = 0.5y \frac{(CO_2) + (CO)}{(CO)/[K(CO_2)] + 1}$$

Σε περίπτωση που τα HC μετρώνται σε υγρό καυσαέριο και τα υπόλοιπα συστατικά σε ξηρό καυσαέριο το  $\phi$  δίνεται από τη σχέση

$$\phi = \frac{2n_{O_2}}{n_p \bar{x}_{H_2O} + n_p(1 - \bar{x}_{H_2O})(\bar{x}_{CO}^* + 2\bar{x}_{CO_2}^* + 2\bar{x}_{O_2}^* + \bar{x}_{NO}^* + 2\bar{x}_{NO_2}^*) - r} \quad (3.45)$$

όπου τα μοριακά κλάσματα στο υγρό και ξηρό καυσαέριο συνδέονται με τις σχέσεις :

$$\bar{x}_i = (1 - \bar{x}_{H_2O})\bar{x}_i^*$$

$$n_p = \frac{n}{\bar{x}_{CH_4} + (1 - \bar{x}_{H_2O})(\bar{x}_{CO}^* + \bar{x}_{CO_2}^*)}$$

$$\bar{x}_{H_2O} = \frac{m}{2n [1 + \bar{x}_{CO}^*/(K\bar{x}_{CO_2}^*) + (m/2n)(\bar{x}_{CO}^* + \bar{x}_{CO_2}^*)]}$$

$$\bar{x}_{H_2} = \frac{\bar{x}_{H_2O} \bar{x}_{CO}^*}{K\bar{x}_{CO_2}^*}$$

$$\bar{x}_{N_2} = \frac{3.773n_{O_2}}{\phi n_p} - (1 - \bar{x}_{H_2O}) \frac{(\bar{x}_{NO}^* + \bar{x}_{NO_2}^*)}{2}$$

TABLE D.1  
Thermodynamic properties of air at low density†

T, K	h, kJ/kg	h <sub>f</sub> , kJ/kg	ψ		p <sub>r</sub>	v <sub>r</sub>	c <sub>p</sub> , c <sub>v</sub>		γ
			kJ/(kg·K)				kJ/(kg·K)		
250	409.9	338.1	4.4505	7.6603	38.81	1849.0	1.003	0.715	1.401
275	435.0	356.0	4.5187	7.7559	54.14	1458.0	1.003	0.716	1.401
300	460.1	374.0	4.5811	7.8432	73.39	1173.0	1.004	0.717	1.400
325	485.2	391.9	4.6385	7.9236	97.13	960.6	1.006	0.718	1.400
350	510.4	409.9	4.6919	7.9982	125.9	797.8	1.007	0.720	1.399
375	535.6	427.9	4.7416	8.0678	160.5	670.8	1.010	0.723	1.397
400	560.8	446.0	4.7884	8.1330	201.4	570.0	1.013	0.725	1.396
425	586.2	464.2	4.8324	8.1945	249.6	488.9	1.016	0.729	1.394
450	611.6	482.5	4.8742	8.2527	305.6	422.7	1.020	0.733	1.392
475	637.2	500.8	4.9139	8.3079	370.4	368.1	1.024	0.737	1.390
500	662.8	519.3	4.9518	8.3606	445.0	322.6	1.028	0.741	1.387
525	688.6	537.9	4.9881	8.4109	530.2	284.3	1.033	0.746	1.385
550	714.5	556.6	5.0229	8.4590	627.1	251.8	1.039	0.752	1.382
575	740.5	575.5	5.0565	8.5053	736.8	224.0	1.044	0.757	1.379
600	766.7	594.5	5.0888	8.5499	860.6	200.1	1.050	0.763	1.376
625	793.0	613.6	5.1201	8.5929	999.5	179.5	1.056	0.768	1.374
650	819.5	632.9	5.1503	8.6344	1155.0	161.5	1.061	0.774	1.371
675	846.1	652.3	5.1796	8.6745	1329.0	145.9	1.067	0.780	1.368
700	872.9	671.9	5.2081	8.7135	1521.0	132.1	1.073	0.786	1.365
725	899.8	691.7	5.2358	8.7512	1735.0	119.9	1.079	0.792	1.362
750	926.8	711.5	5.2628	8.7879	1972.0	109.2	1.085	0.798	1.360
775	954.0	731.6	5.2891	8.8236	2233.0	99.63	1.091	0.804	1.357
800	981.4	751.7	5.3147	8.8584	2520.0	91.12	1.097	0.810	1.354
825	1008.9	772.1	5.3397	8.8922	2836.0	83.52	1.103	0.816	1.352
850	1036.5	792.5	5.3641	8.9252	3181.0	76.71	1.108	0.821	1.350
875	1064.3	813.1	5.3880	8.9574	3559.0	70.58	1.114	0.827	1.347
900	1092.2	833.8	5.4114	8.9889	3971.0	65.07	1.119	0.832	1.345
925	1120.2	854.7	5.4342	9.0196	4419.0	60.08	1.124	0.837	1.343
950	1148.4	875.7	5.4566	9.0496	4907.0	55.58	1.129	0.842	1.341
975	1176.7	896.8	5.4786	9.0790	5436.0	51.49	1.134	0.847	1.339
1000	1205.1	918.1	5.5001	9.1078	6009.0	47.77	1.139	0.852	1.337
1025	1233.7	939.4	5.5212	9.1360	6629.0	44.39	1.144	0.856	1.335
1050	1262.3	960.9	5.5419	9.1636	7299.0	41.30	1.148	0.861	1.333
1075	1291.1	982.5	5.5622	9.1907	8020.0	38.48	1.152	0.865	1.332
1100	1319.9	1004.1	5.5821	9.2172	8797.0	35.90	1.157	0.870	1.330
1125	1348.9	1025.9	5.6017	9.2432	9632.0	33.53	1.161	0.874	1.329
1150	1378.0	1047.8	5.6209	9.2688	10529.0	31.35	1.165	0.878	1.327
1175	1407.1	1069.8	5.6399	9.2939	11490.0	29.36	1.168	0.881	1.326
1200	1436.4	1091.9	5.6585	9.3185	12520.0	27.51	1.172	0.885	1.324

† Abstracted with permission from *Thermodynamic Properties in SI* (Graphs, Tables, and Computational Equations for Forty Substances), by W. C. Reynolds, Published by the Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA 94305, 1979.