

4. ΑΕΡΙΑ

ΙΔΑΝΙΚΑ ΚΑΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ
ΑΕΡΙΑ

ΙΔΑΝΙΚΑ (ΤΕΛΕΙΑ) ΑΕΡΙΑ

Κινητική Θεωρία των αερίων

Ιδανικό αέριο: Το αέριο που οι συγκρούσεις των μορίων του είναι **τελείως ελαστικές** και ισχύει η διατήρηση της ορμής και κινητικής ενέργειας κατά τη σύγκρουση των μορίων, δηλαδή υπάρχει **μηδενική αλληλεπίδραση** μεταξύ των μορίων.

Προϋποθέσεις-Παραδοχές

- ❑ Μικρά μόρια (H_2 , He, O_2 κλπ).

Το μέγεθος των μορίων είναι αμελητέο σε σύγκριση με τη μέση απόστασή τους.

- ❑ Τα μόρια **κινούνται τυχαία** προς όλες τις κατευθύνσεις.
- ❑ Οι διαμοριακές δυνάμεις **είναι πολύ ασθενείς**.
- ❑ Οι συγκρούσεις των μορίων είναι **ελαστικές**.
- ❑ Η μέση **κινητική ενέργεια** είναι **ανάλογη** προς την απόλυτη θερμοκρασία.
- **Χαμηλές πιέσεις**
- **Υψηλές θερμοκρασίες**

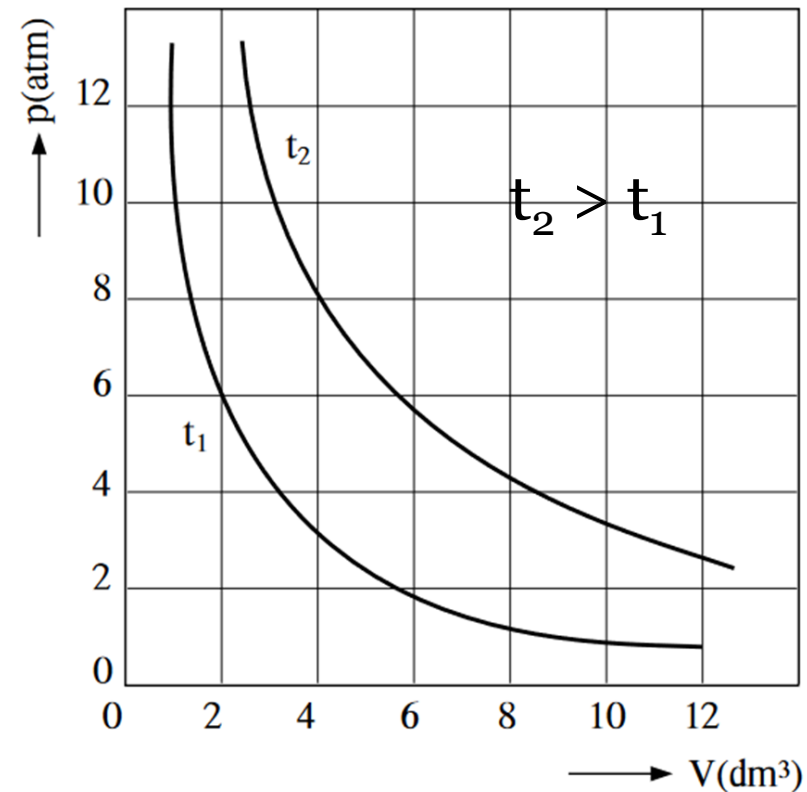
NΟΜΟΣ Boyle - Mariotte

NΟΜΟΣ Boyle - Mariotte

Ο όγκος ορισμένης ποσότητας αερίων είναι υπό σταθερή θερμοκρασία, αντιστρόφως ανάλογος της πίεσής αυτού

$$p V = \text{σταθ.}$$

(Σημ. ισχύει μόνο για τα ιδανικά αέρια)



NΟΜΟΣ Gay - Lussac

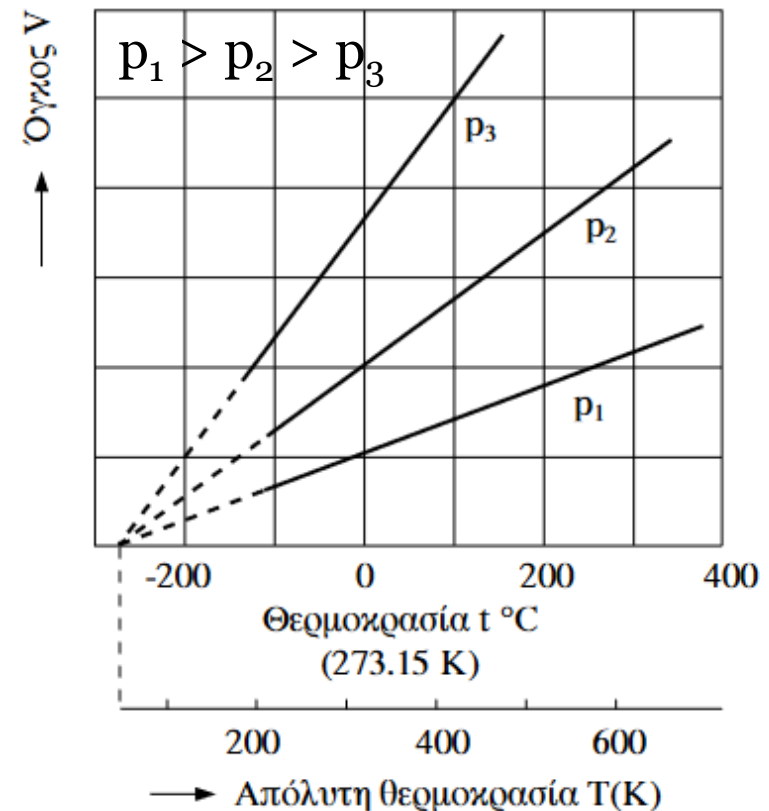
NΟΜΟΣ Gay - Lussac

Ο όγκος ενός αερίου, υπό σταθερή πίεση, αποτελεί αύξουσα γραμμική συνάρτηση της θερμοκρασίας

$$V = V_0 + \frac{V_0}{273.15} t$$

όπου V_0 είναι ο όγκος ορισμένης ποσότητας αερίου υπό σταθερή πίεση σε θερμοκρασία 0°C

Σημ. Η γραφική προέκταση των ευθειών $V(t)$ προς χαμηλότερες θερμοκρασίες τέμνουν τον άξονα θερμοκρασιών στο σημείο -273.15°C



$$T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

NΟΜΟΣ ΤΕΛΕΙΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Ο νόμος των τελείων αερίων συνδέει τις ιδιότητες ενός τελείου αερίου σε μια συγκεκριμένη κατάσταση (**καταστατική εξίσωση**)

$$pV = n R T$$

p: **Απόλυτη πίεση**

V: Όγκος

T: **Απόλυτη θερμοκρασία**

n: Αριθμός mol

$\hat{V}$ = ειδικός μοριακός όγκος

R: παγκόσμια σταθερά αερίων

$$1.987 \quad \text{cal}/(\text{g mol})(\text{K})$$

$$8.314 \quad \text{J}/(\text{g mol})(\text{K})$$

$$0.08206 \quad (\text{L})(\text{atm})/(\text{g mol})(\text{K})$$

$$1.987 \quad \text{Btu}/(\text{lb mol})(^\circ\text{R})$$

$$10.73 \quad (\text{psi})(\text{ft}^3)/(\text{lb mol})(^\circ\text{R})$$

Άλλες μορφές της καταστατικής εξίσωσης

$$p \dot{V} = \dot{n} R T$$

$$p \hat{V} = R T$$

$$p M_i = d R T$$

d, ρ: πυκνότητα

Κανονικές συνθήκες (ΚΣ-STP)

$$T = 0^\circ\text{C} \quad (\text{ή } 273 \text{ }^\circ\text{K})$$

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

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Σύστημα	T_s	P_s	V_s	n_s
SI	273.15 K	1 atm	0.022415 m ³	1 mol
CGS	273.15 K	1 atm	22.415 L	1 mol
American Engineering	491.67 °R	1 atm	359.05 ft ³	1 lb-mole

Σύστημα	T_s	P_s	$\hat{V}$
SI	273.15 K	101.325 kPa	22.415 m ³ / kg mol
Universal scientific	273.15 K	1 atm	22.415 L / g mol
Natural gas industry	59°F (15.0 °C)	14.696 psia (101.325 kPa)	379.4 ft ³ / lb mol
American Engineering	491.67 °R	1 atm	359.05 ft ³ / lb mol

(ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ) ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ - ΠΙΕΣΗ



	mm Hg	kPa	atm	bar	psi
mm Hg	1	0,1333	$1,316 \times 10^{-3}$	$1,333 \times 10^{-3}$	0,01934
kPa	7,502	1	$9,869 \times 10^{-3}$	0,01	0,1451
atm	760	101,3	1	1,013	14,696
bar	750,06	100	0,9869	1	14,50
psi	51,71	6,894	0,06805	0,06895	1

Πίεση = δύναμη / επιφάνεια

Μονάδα SI: **Pascal (Pa) = N/m²**

Μονάδα AES: **lb_f/in² (psi)**

Συνήθεις μονάδες (αντιστοιχίες):

$$1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa} = 1.013 \text{ bar} = 760 \text{ mm Hg} = 14.7 \text{ psi}$$

(ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ) ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΕΣ ΜΟΝΑΔΩΝ ΜΗΚΟΥΣ

ΑΠΟ
↓
ΣΕ →

	m	km	in	ft	mile
m	1	10^{-3}	39,37	3,2808	$6,214 \times 10^{-4}$
km	1000	1	$39,37 \times 10^{-4}$	3280,8	0,6214
in	0,0254	$2,540 \times 10^{-5}$	1	0,08333	$1,5783 \times 10^{-5}$
ft	0,3048	$3,048 \times 10^{-4}$	12	1	$1,894 \times 10^{-4}$
mile	1609,3	1,61	$6,336 \times 10^4$	5280	1

(ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ) ΙΣΟΔΥΝΑΜΙΕΣ ΜΟΝΑΔΩΝ ΟΓΚΟΥ

ΑΠΟ
↓
ΣΕ →

	in ³	ft ³	gal (USA)	L	m ³
in ³	1	$5,787 \times 10^{-4}$	$4,329 \times 10^{-3}$	$1,639 \times 10^{-2}$	$1,639 \times 10^{-5}$
ft ³	$1,728 \times 10^3$	1	7,481	28,32	$2,832 \times 10^{-2}$
gal (USA)	$2,31 \times 10^2$	0,1337	1	3,785	$3,785 \times 10^{-3}$
L	61,03	$3,531 \times 10^{-2}$	0,2642	1	$1,000 \times 10^{-3}$
m ³	$6,102 \times 10^4$	35,31	264,2	1000	1

ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Νόμος του Dalton

Η ολική πίεση μίγματος n αερίων ισούται με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συνιστώντων το μίγμα αερίων

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_v$$

Μερική πίεση p_i συστατικού i είναι η πίεση που θα ασκούσε το i αν υπήρχε μόνο του στο χώρο που καταλαμβάνει το μίγμα στην ίδια θερμοκρασία T

$$\left. \begin{array}{l} \text{Μερική πίεση } p_i : \quad p_i \cdot V = n_i \cdot R \cdot T \\ \text{Μίγμα:} \quad \quad \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \quad p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p \Rightarrow \quad \mathbf{p_i = y_i \cdot p}$$

$$\text{όπου } n = n_1 + n_2 + \dots + n_v$$

μοριακό κλάσμα

ΜΙΓΜΑΤΑ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Νόμος του Amagat

Σε μίγμα αερίων ορίζεται ως **μερικός όγκος** ενός από τα συστατικά αυτού, ο όγκος που θα καταλάμβανε το θεωρούμενο συστατικό, εάν βίσκεταν μόνο του υπό **πίεση ίση με την ολική πίεση του μίγματος στην ίδια θερμοκρασία.**

$$\begin{array}{l} \text{Μερικός όγκος } V_i : \\ \text{Μίγμα:} \end{array} \left. \begin{array}{l} p \cdot V_i = n_i \cdot R \cdot T \\ p \cdot V = n \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \quad V_i = \frac{n_i}{n} \cdot V \Rightarrow \quad \mathbf{V_i = y_i \cdot V}$$

μοριακό κλάσμα

$$\text{όπου } n = n_1 + n_2 + \dots + n_v$$

Σχέση πυκνότητας

$$\rho = \frac{p \cdot \bar{M}_r}{RT}$$

$\bar{M}_r$: M_r μίγματος αερίων

Πρότυπες συνθήκες (STP)

$$T_s = 273 \text{ K}, \quad p_s = 1 \text{ atm}, \quad \hat{V}_s = 22.4 \text{ L/mol}$$

$$\hat{V}_s = 22.4 \frac{\text{m}^3(\text{STP})}{\text{kmol}} \xrightarrow{\text{SCH}} \text{ή} 22.4 \frac{\text{L}(\text{STP})}{\text{mol}} \text{ ή } 359 \frac{\text{ft}^3(\text{STP})}{\text{lbmol}} \xrightarrow{\text{SCF}}$$

$$\frac{p \hat{V}}{p_s \hat{V}_s} = \eta \frac{T}{T_s}$$

Μίγματα αερίων ιδανικών

$$\left. \begin{array}{l} \text{Μερική Πίεση } p_A \rightarrow p_A \cdot V = n_A RT \\ \text{μίγμα} \rightarrow p \cdot V = n_{\text{ολ}} RT \end{array} \right\} \quad p_A = \frac{n_A}{n_{\text{ολ}}} \cdot p \Rightarrow$$

$$p_A = y_A \cdot p$$

Ισχύει για όλα τα αέρια

$$p = p_A + p_B + \dots = (y_A + y_B + \dots) \cdot p \quad \leftarrow \text{Dalton}$$

Ισχύει για τα ιδανικά αέρια!

$$\left. \begin{array}{l} \text{Μερικός όγκος } \hat{V}_A \rightarrow p \cdot \hat{V}_A = n_A RT \\ p \cdot V = n_{\text{ολ}} RT \end{array} \right\} \xrightarrow{\text{Διαίρει}} \frac{\hat{V}_A}{V} = \frac{n_A}{n_{\text{ολ}}} = y_A$$

$$\hat{V}_A = y_A \hat{V} \quad \leftarrow \text{Amagat}$$

Ισχύει για τα ιδανικά αέρια

(ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ) ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ - ΠΙΕΣΗ

	mm Hg	in. Hg	bar	atm	kPa	psia
mm Hg	1	3.937×10^{-2}	1.333×10^{-3}	1.316×10^{-3}	0.1333	1.934×10^{-2}
in. Hg	25.40	1	3.386×10^{-3}	3.342×10^{-2}	3.386	0.4912
bar	750.06	29.53	1	0.9869	100	14.51
atm	760.0	29.92	1.013	1	101.3	14.696
kPa *	7.502	0.2954	1.000×10^{-2}	9.872×10^{-3}	1	0.1451
psia	51.71	2.036	6.893×10^{-2}	6.805×10^{-2}	6.893	1

Πίεση = δύναμη / επιφάνεια

Μονάδα SI: **Pascal (Pa) = N/m²**

Μονάδα AES: **lb_f/in² (psi)**

Συνήθεις μονάδες (αντιστοιχίες):

1 atm = 101.3 kPa = 1.013 bar = 760 mm Hg = 14.7 psi

(ΥΠΕΝΘΥΜΙΣΗ) ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ – ΜΗΚΟΣ / ΟΓΚΟΣ

Συντελεστές μετατροπής μονάδων μήκους

	μέτρο	ίντσα	πόδι	μίλι
μέτρο	1	39.37	3.2808	6.214×10^{-4}
ίντσα	2.54×10^{-2}	1	8.333×10^{-2}	1.58×10^{-5}
πόδι	0.3048	12	1	1.8939×10^{-4}
μίλι	1.61×10^3	6.336×10^4	5280	1

Συντελεστές μετατροπής μονάδων όγκου

	in. ³	ft ³	γαλόνια ΗΠΑ	λίτρα	m ³
in. ³	1	5.787×10^{-4}	4.329×10^{-3}	1.639×10^{-2}	1.639×10^{-5}
ft ³	1.728×10^3	1	7.481	28.32	2.832×10^{-2}
γαλόνια ΗΠΑ	2.31×10^2	0.1337	1	3.785	3.785×10^{-3}
λίτρα	61.03	3.531×10^{-2}	0.2642	1	1.000×10^{-3}
m ³	6.102×10^4	35.31	264.2	1000	1

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλες αυτές τις ασκήσεις θεωρείστε ιδανικά αέρια!!!

- ❑ 100.0 g N_2 βρίσκονται σε θερμοκρασία $23.0^\circ C$ και σχετική πίεση 3.00 psi.

Ποιος είναι ο όγκος του;

72.0 L

- ❑ Βουτάνιο (C_4H_{10}) στους $360^\circ C$ και (απόλυτη) πίεση 3.00 atm ρέει προς τον αντιδραστήρα με ρυθμό 1100 kg/h.

Πόση είναι η ογκομετρική παροχή στις παραπάνω συνθήκες; **327 m³/h**

Πόση είναι η ογκομετρική παροχή σε κανονικές συνθήκες; **423 m³/h**

- ❑ 10 ft³/h αέρα στους $70^\circ F$ και 1.0 atm τροφοδοτούνται σε συμπιεστή όπου θερμαίνονται στους $610^\circ F$ και συμπιέζονται στις 2.5 atm (οι πιέσεις είναι απόλυτες).

Πόση είναι η ροή του αέρα στην έξοδο του συμπιεστή; **8.1 ft³/h**

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- 100.0 g N₂ βρίσκονται σε θερμοκρασία 23.0°C και σχετική πίεση 3.00 psi.
Ποιος είναι ο όγκος του αν το αέριο συμπεριφέρεται ως ιδανικό;

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{100.0}{28} = 3.57 \text{ mol}$$

$$P_{\text{απολ}} = P_{\text{atm}} + P_{\text{μαν}}$$

$$, P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psi}$$

$$P_{\text{απολ}} = 14.7 + 3.00 = 17.7 \text{ psia}$$

$$P \cdot V = n R T \Rightarrow V = \frac{n R T}{P_{\text{απολ}}} \Rightarrow$$

$$V = \frac{3.57 \text{ mol} \cdot 296 \text{ K}}{17.7 \text{ psia}} \cdot 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{14.7 \text{ psia}}{1 \text{ atm}} \Rightarrow$$

$$V = 72.0 \text{ L}$$

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ε. Παυλάτου, 2025-26

- Βουτάνιο (C_4H_{10}) στους $360^\circ C$ και (απόλυτη) πίεση 3.00 atm ρέει προς τον αντιδραστήρα με ρυθμό 1100 kg/h .

Πόση είναι η ογκομετρική παροχή στις παραπάνω συνθήκες;

$$\left. \begin{array}{l} P \dot{V} = \dot{n} R T \\ P_s \dot{V}_s = \dot{n}_s R T_s \end{array} \right\} \Rightarrow \dot{V} = \frac{\dot{n} T \dot{V}_s P_s}{T_s P \dot{n}_s} \quad (1)$$

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{M_r} = \frac{1100 \text{ kg/h}}{58.1 \text{ kg/kmol}} = 18.9 \text{ kmol/h} \quad \dot{n}_s = 1 \text{ kmol}$$

$$T = 273 + 360 = 633 \text{ K}, \quad T_s = 273 \text{ K}, \quad V_s = 22.4 \text{ m}^3$$

$$P = 3.00 \text{ atm}$$

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

Αντικαθιστώντας στην (1)

$$\dot{V} = 18.9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} * \frac{22.4 \text{ m}^3}{1 \text{ kmol}} * \frac{633 \text{ K}}{273 \text{ K}} * \frac{1 \text{ atm}}{3 \text{ atm}} \Rightarrow \boxed{\dot{V} = 327 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}}$$



ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Ε. Παυλάτου, 2025-26

Υγρή ακετόνη ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) τροφοδοτείται με ρυθμό **400 L/min** σε ένα δοχείο όπου εξατμίζεται σε ρεύμα N_2 . Το αέριο που απομακρύνεται από το δοχείο αναμειγνύεται με ένα άλλο ρεύμα N_2 με ροή **419 m³/min** σε **Κ.Σ.** Τα αέρια στη συνέχεια συμπιέζονται σε **συνολική πίεση 6.3 atm** σε θερμοκρασία **325 °C**. Η μερική πίεση της ακετόνης στην έξοδο είναι **$p_a = 501 \text{ mmHg}$** . Η ατμοσφαιρική πίεση είναι **763 mm Hg**.

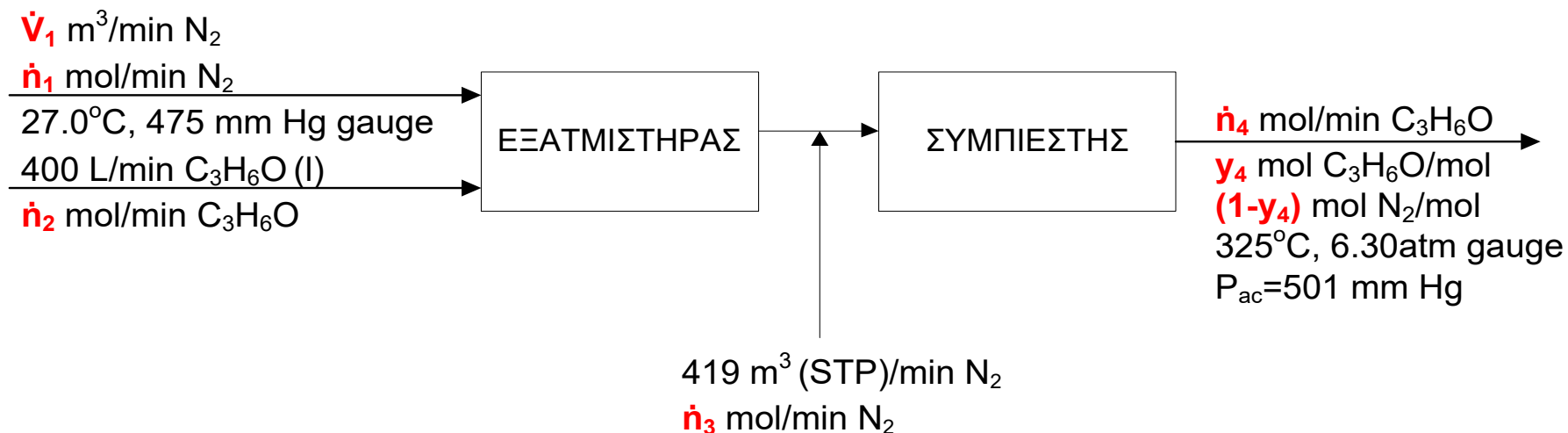
Θεωρείστε ότι τα αέρια είναι ιδανικά.

1. Ποια είναι η μοριακή σύσταση του ρεύματος που εξέρχεται από τον συμπιεστή;
2. Ποια είναι η ογκομετρική παροχή του αζώτου εισόδου στον εξατμιστήρα αν η σχετική (μανομετρική) πίεση και η θερμοκρασία του είναι **475 mmHg** και **27 °C** αντίστοιχα; (πυκνότητα ακετόνης **0.791 g/cm³**, **$M_i = 58.08 \text{ g/gmol}$**)



ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

Ε. Παυλάτου, 2025-26



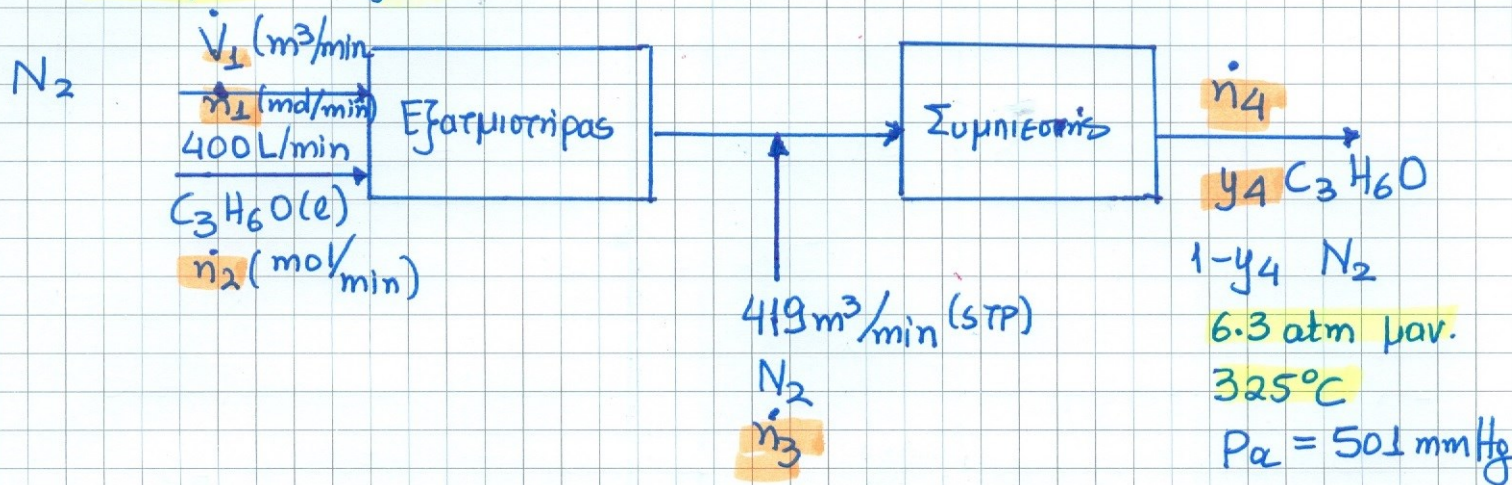
$n_4, n_1, n_2, n_3, y_4, V_1 = ???$
 $\rho_{\text{ακετόνης}} = 0.791 \text{ g/cm}^3, M_r = 58.08$

ΥΠΟΘΕΣΗ ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ
ΜΟΛΑΡΙΚΕΣ ΡΟΕΣ

$V_1 = 550 \text{ m}^3/\text{min N}_2$



27°C, 475 mmHg μαν.μ.



Δεδομένα

$$P_{atm} = 763 \text{ mmHg}$$

$$\rho_{ακετ} = 0.791 \text{ g/cm}^3, M_{ακετ} = 58.08 \text{ g/mol}$$

Ζητούμενα

$$\dot{n}_4 = ? \quad y_4 = ?$$

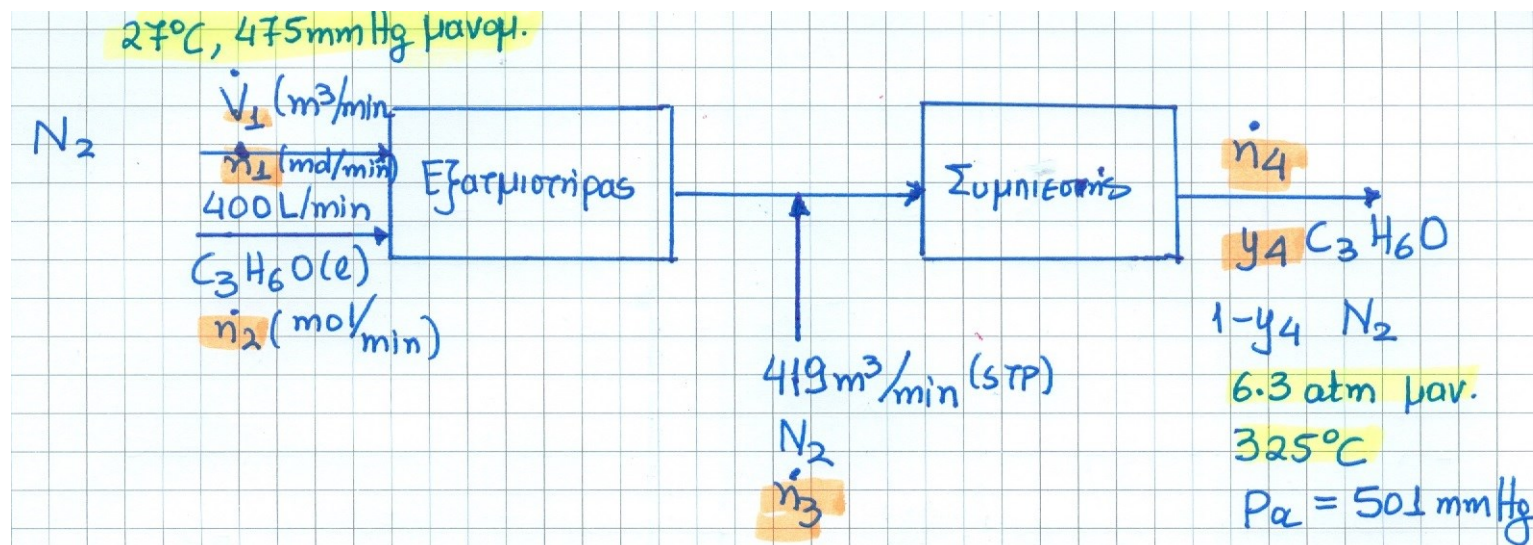
$$\dot{V}_1 = ?, 27^\circ\text{C}, 475 \text{ mmHg μαν.}$$

Επίλυση δεδομένων

$$a) \quad \dot{V} = \frac{\dot{n}}{\rho} \Rightarrow \dot{V} = \frac{\dot{n} \cdot M_r}{\rho} \Rightarrow \dot{n} = \frac{\dot{V} \cdot \rho}{M_r} \text{ οπότε}$$

$$\dot{n}_2 = 400 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot \frac{791 \text{ g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58.08 \text{ g}} \Rightarrow$$

$$\dot{n}_2 = 5450 \text{ mol/min } C_3H_6O$$



6) $P_a = y_4 * P \quad (1)$

όμως P απόλυτη πίεση: $P = P_{\text{μανομ}} + P_{\text{atm}}$

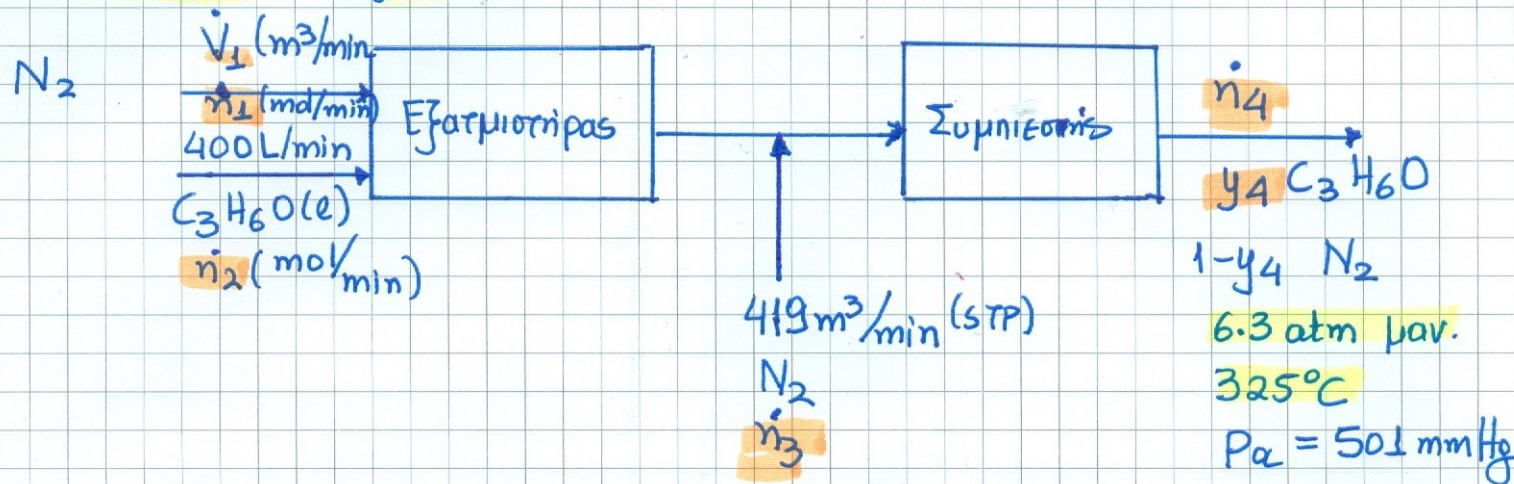
$$P = 6.3 \text{ atm} \left| \frac{760 \text{ mmHg}}{1 \text{ atm}} \right| + 763 \text{ mmHg} = 5550 \text{ mmHg}$$

$$(1) \Rightarrow y_4 = \frac{P_a}{P} = \frac{501}{5550} = 0.0903 \text{ } C_3H_6O$$

οπότε $1-y_4 = 0.9097 \text{ } N_2$



27°C, 475 mmHg μαν.μ.



δ)

$$\dot{n}_3 = \frac{419 \text{ m}^3(\text{STP})}{\text{min}} \times \frac{1 \text{ mol}}{0.0224 \text{ m}^3} = 18,700 \text{ mol/min}$$

Συνολικό σύστημα $\rightarrow E_i = E_f$

Μερικό ισοζύγιο ακετόνης

$$\dot{n}_2 = \dot{n}_4 \cdot y_4$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= 5450 \\ y_4 &= 0.0903 \end{aligned} \Rightarrow$$

$$\dot{n}_4 = 60,400 \text{ mol/min}$$

Συνολικό ισοζύγιο

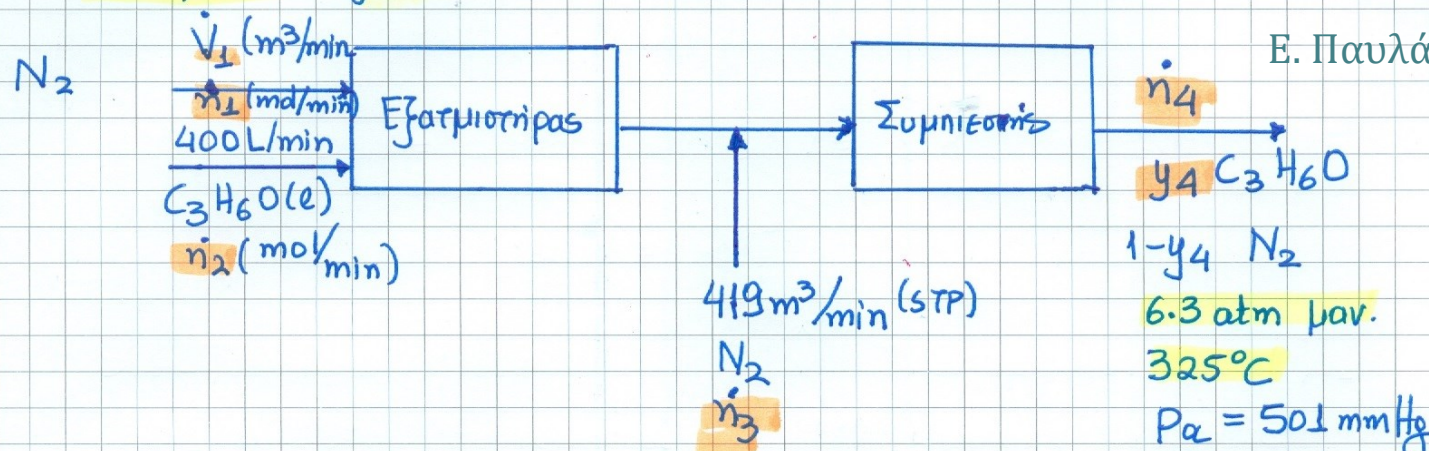
$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = \dot{n}_4$$

$$\begin{aligned} \dot{n}_2 &= 5450 \\ \dot{n}_3 &= 18,700 \\ \dot{n}_4 &= 60,400 \end{aligned} \Rightarrow$$

$$\dot{n}_1 = 36,200 \text{ mol/min } N_2$$



27°C, 475 mmHg μαν.μ.



Από καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων προκύπτει η $\dot{V}_1$

$$\dot{V}_1$$

$$T_1 = 273 + 27 = 300 \text{ K}$$

$$P_1 = 475 \text{ mmHg} + 763 \text{ mmHg} = 1238 \text{ mmHg}$$

$$\dot{n}_1$$

$$P_1 \dot{V}_1 = \dot{n}_1 R T_1$$

$$P_s \dot{V}_s = \dot{n}_s R T_s$$



$$\dot{V}_1 = \dot{n}_1 * \frac{\dot{V}_s T_s P_s}{\dot{n}_s T_1 P_1}$$

$$\dot{V}_s = 0.0224 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$T_s = 273 \text{ K}$$

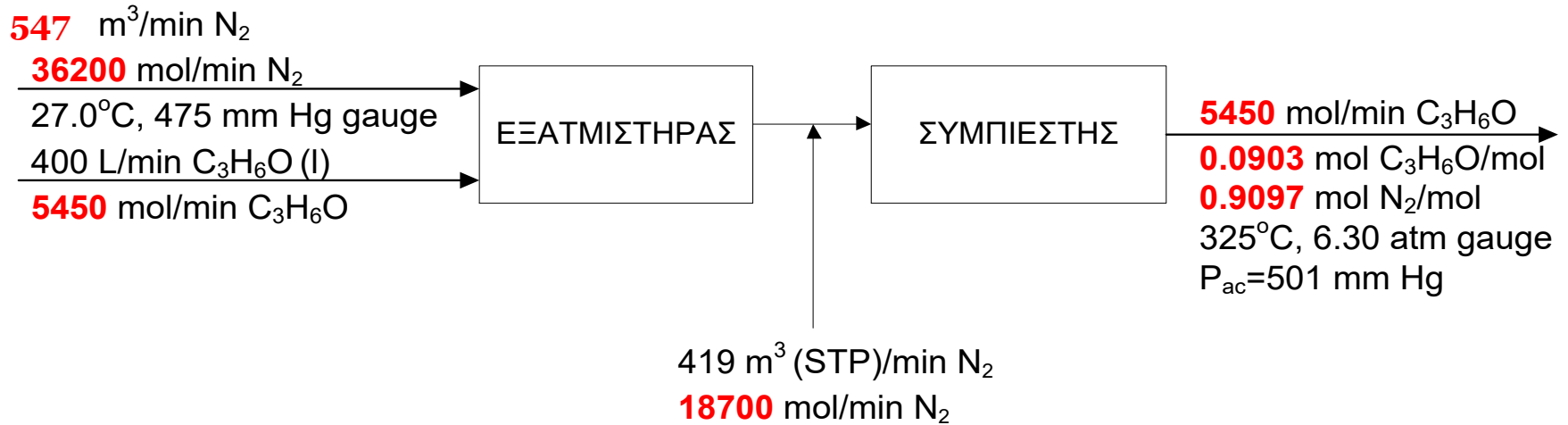
$$P_s = 760 \text{ mmHg}$$

$$\dot{n}_s = 1 \text{ mol/min}$$

$\Rightarrow$

$$\dot{V}_1 = 36,200 \frac{\text{mol}}{\text{min}} * \frac{0.0224 \text{ m}^3}{1 \text{ mol}} * \frac{300 \text{ K}}{273 \text{ K}} * \frac{760 \text{ mmHg}}{1238 \text{ mmHg}} \Rightarrow$$

$$\dot{V}_1 = 547 \text{ m}^3/\text{min N}_2$$

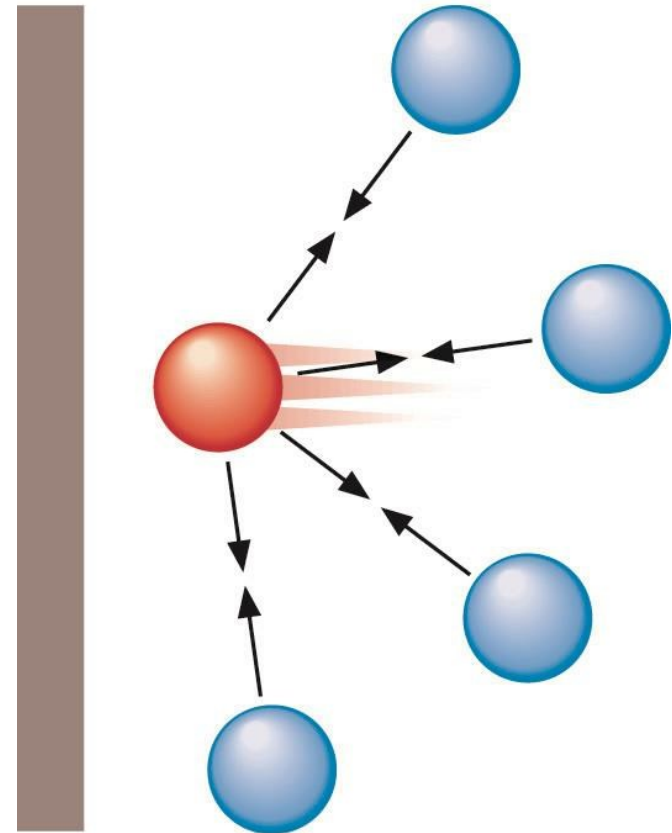
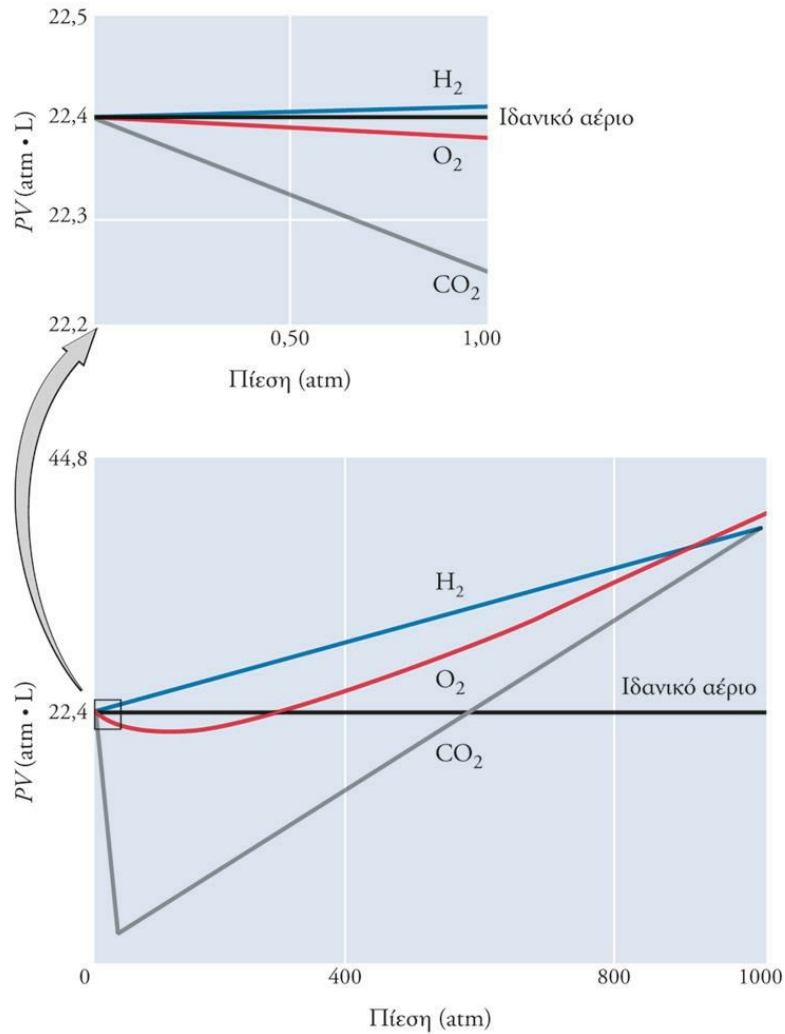


Σύσταση εξόδου συμπιεστή (mol %): $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: 9.03, N_2 : 90.97

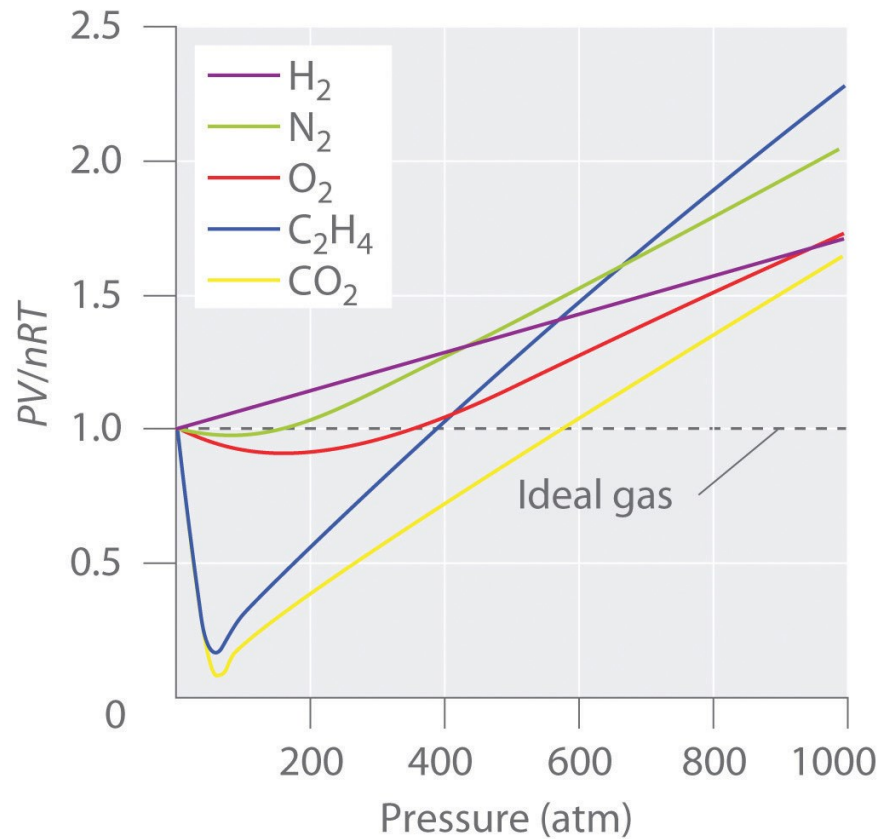
$\dot{V}_1 = 547 \text{ m}^3/\text{min}$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

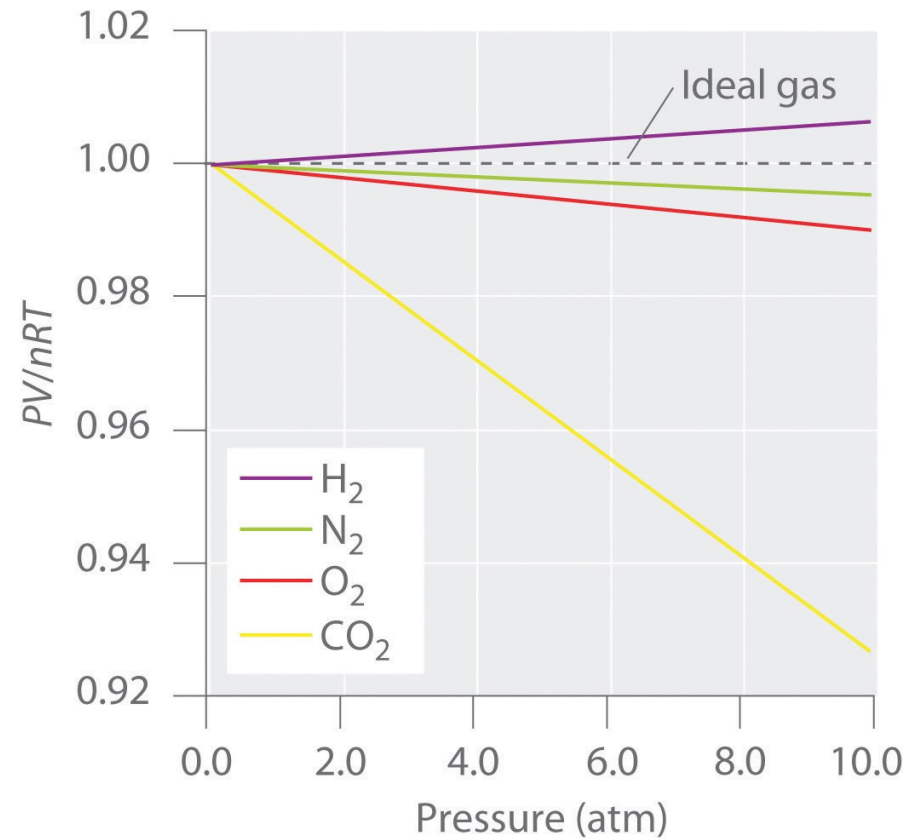
Ε. Παυλάτου, 2025-26



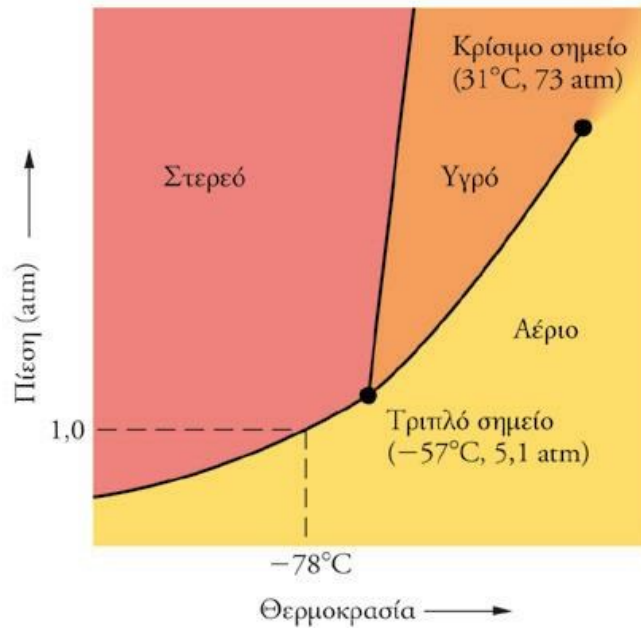
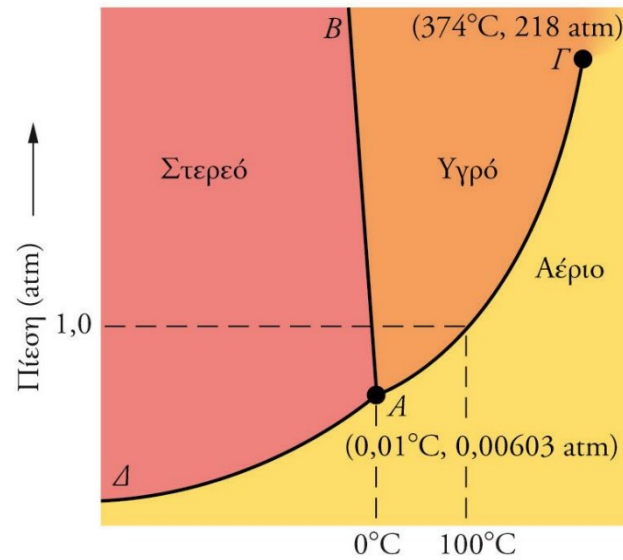
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ



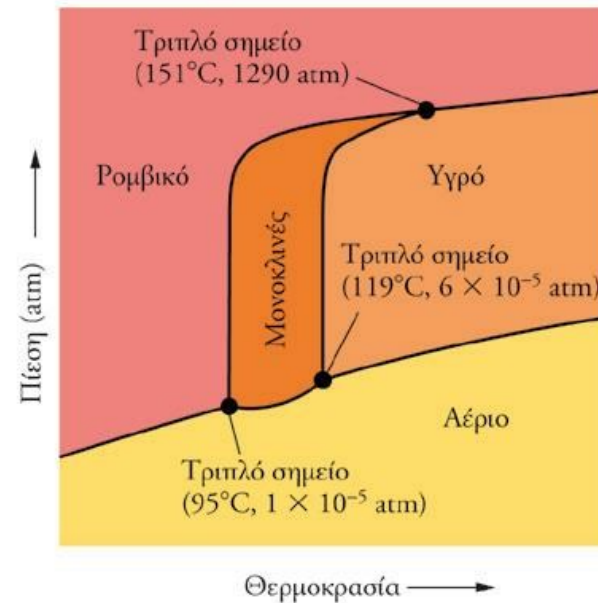
(a) PV/nRT at high pressures



(b) PV/nRT at low pressures



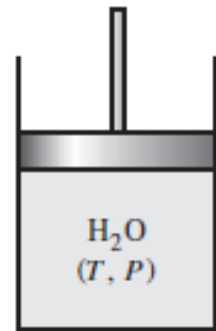
A



B

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

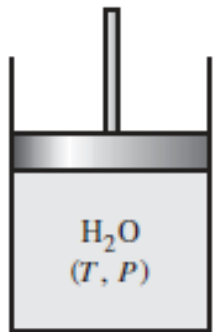
Run	$T(^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{cond}}(\text{atm})$	$\rho_v(\text{kg/m}^3)$	$\rho_l(\text{kg/m}^3)$
1	25.0	0.0329	0.0234	997.0
2	100.0	1.00	0.5977	957.9
3	201.4	15.8	8.084	862.8
4	349.8	163	113.3	575.0
5	373.7	217.1	268.1	374.5
6	374.15	218.3	315.5	315.5
7	>374.15	No condensation occurs!		



Αρχικά υπάρχει νερό **όλο στην αέρια φάση**. Μετά ακολουθεί συμπίεση σε σταθερή T .

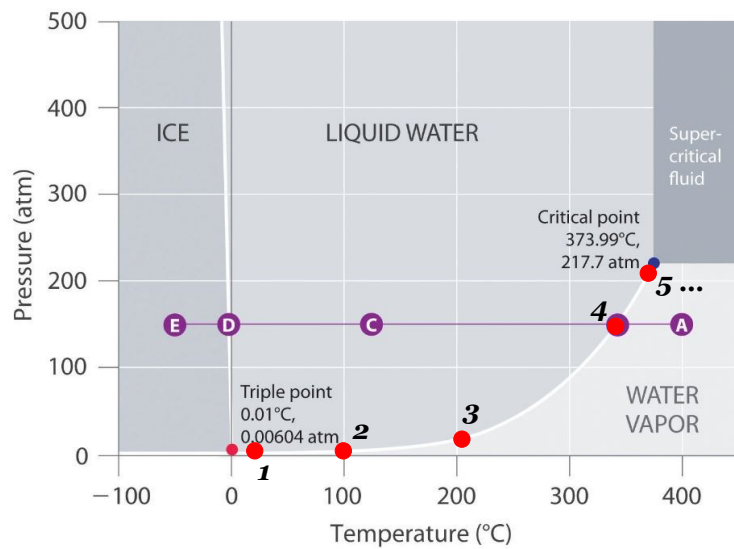
Ως κρίσιμη κατάσταση για μια ουσία ορίζεται η κατάσταση εκείνη στην οποία οι ιδιότητες (και κυρίως η πυκνότητα) της υγρής και της αέριας φάσης είναι ίδιες.

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



- Αρχικά υπάρχει νερό, αλλά όλο στην αέρια φάση.
- Μετά ακολουθεί συμπίεση σε σταθερή T

Run	$T(^{\circ}\text{C})$	$P_{\text{cond}}(\text{atm})$	$\rho_v(\text{kg/m}^3)$	$\rho_l(\text{kg/m}^3)$
1	25.0	0.0329	0.0234	997.0
2	100.0	1.00	0.5977	957.9
3	201.4	15.8	8.084	862.8
4	349.8	163	113.3	575.0
5	373.7	217.1	268.1	374.5
6	374.15	218.3	315.5	315.5
7	>374.15	No condensation occurs!		

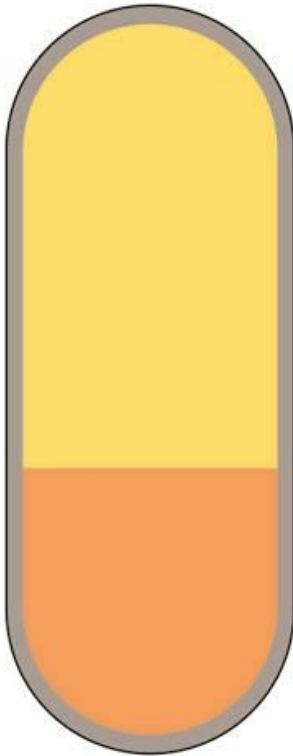


Ως κρίσιμη κατάσταση για μια ουσία ορίζεται η κατάσταση εκείνη στην οποία οι ιδιότητες (και κυρίως η πυκνότητα) της υγρής και της αέριας φάσης είναι ίδιες

Δηλ. δεν είναι διακριτές δύο φάσεις (υγρό – αέριο) αλλά υπάρχει μια ενιαία φάση (fluid – ρευστό)

ΚΡΙΣΙΜΗ Τ ΚΑΙ Ρ

kg CO₂



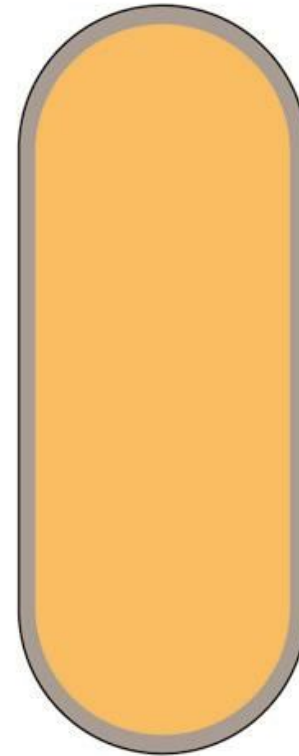
20°C

A



30°C

B



31°C

Γ

ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

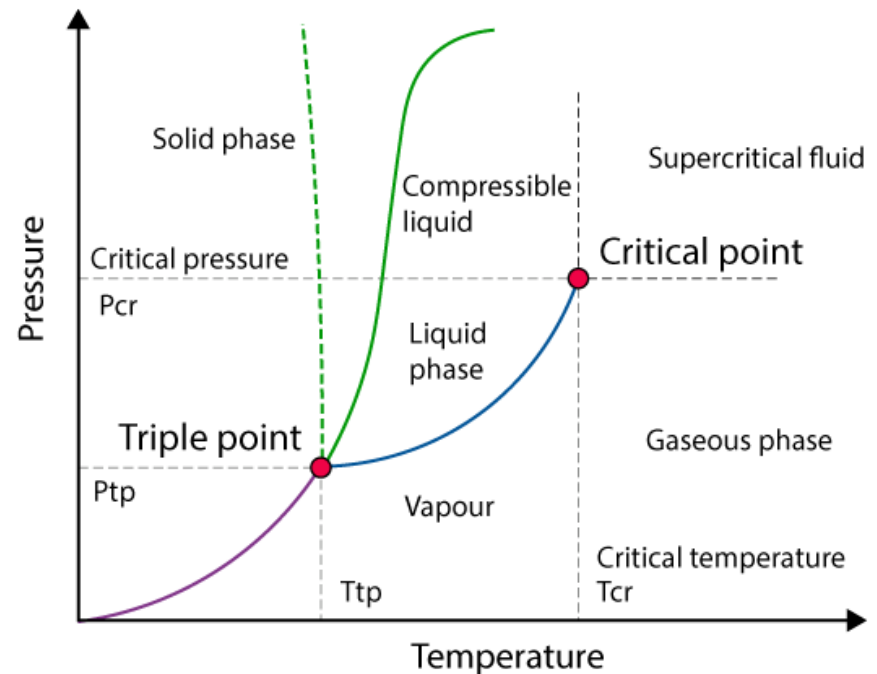
B1 Physical Properties of Various Organic and Inorganic Substances* (Continued)

Compound	Formula	Formula Wt.	Sp. Gr.	Melting Temp. (K)	$\Delta \hat{H}$ Fusion (kJ/g mol)	Normal b.p. (K)	$\Delta \hat{H}$ Vap. at b.p. (kJ/g mol)	T_c (K)	p_c (atm)	$\hat{V}_c$ (cm ³ /g mol)	z_c
Methyl amine	CH ₅ N	31.06	0.699–11°	180.5		266.3 ⁷⁵⁸ mm		429.9	73.6		
Methyl chloride	CH ₃ Cl	50.49	1.785(A)	175.3		249		416.1	65.8	143	0.276
Methyl ethyl ketone	C ₄ H ₈ O	72.10	0.805	186.1		352.6					
Methyl cyclohexane	C ₇ H ₁₄	98.18	0.769	146.58	6.751	374.10	31.7	572.2	34.32	344	0.251
Molybdenum	Mo	95.95	10.2								
Napthalene	C ₁₀ H ₈	128.16	1.145	353.2		491.0					
Nickel	Ni	58.69	8.90 ^{20°}	1725		3173					
Nitric acid	HNO ₃	63.02	1.502	231.56	10.47	359	30.30				
Nitrobenzene	C ₆ H ₅ O ₂ N	123.11	1.203	278.7		483.9					
Nitrogen	N ₂	28.02	12.5(D)	63.15	0.720	77.34	5.577	126.2	33.5	90	0.291
Nitrogen dioxide	NO ₂	46.01	1.448	263.86	7.334	294.46	14.73	431.0	100.0	82	0.232
Nitrogen (nitric) oxide	NO	30.01	1.0367(A)	109.51	2.301	121.39	13.78	180	64.0	58	0.251
Nitrogen pentoxide	N ₂ O ₅	108.02	1.63 ^{18°}	303		320					
Nitrogen tetraoxide	N ₂ O ₄	92	1.448 ^{20°}	263.7		294.3		431.0	99.0		
Nitrogen trioxide	N ₂ O ₃	76.02	1.447 ^{2°}	171		276.5					

ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Κρίσιμο σημείο (critical point) αναφέρεται στην υψηλότερη δυνατή θερμοκρασία (T_c) και πίεση (P_c) στην οποία συνυπάρχουν οι δύο φάσεις (l) και (v) μιας ουσίας

- Αν $T < T_c \rightarrow$ **ατμός (vapor)**
- Αν $T > T_c \rightarrow$ **αέριο (gas)**
- Αν η ουσία είναι σε $T > T_c$, $P > P_c \rightarrow$ **υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid)**



Η καλή ή κακή προσαρμογή στην καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων μιας ουσίας υπό συνθήκες T , P εξαρτάται από το πόσο κοντά είναι αυτές στις κρίσιμες T_c , P_c

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

- Η συνύπαρξη των φάσεων (ℓ) και (ν) μιας ουσίας στην υψηλότερη θερμοκρασία $\rightarrow T_c$
στην υψηλότερη πίεση $\rightarrow P_c$
- Αν η $T < T_c \leadsto$ ατμός (vapor)
- Αν η $T > T_c \leadsto$ αέριο (gas)
- Αν η ουσία είναι σε $T > T_c, p > P_c \leadsto$ υπερεκρίσιμο ρευστό
- Η κακή ή κακή προσαρμογή στην καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων μιας ουσίας εξαρτάται από τις συνθήκες T, P πόσο κοντά είναι στις κρίσιμες T_c, P_c .

ΑΡΧΗ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΣΕΩΝ – ΑΝΗΓΜΕΝΕΣ ΜΕΤΑΒΛΗΤΕΣ

Αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων:

Όσο πλησιάζουμε την κρίσιμη κατάσταση οι φυσικές ιδιότητες των αερίων γίνονται παρόμοιες, ανεξάρτητα από τις ουσίες

$$\text{Ανηγμένη θερμοκρασία } (T_r) \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$\text{Ανηγμένη πίεση } (p_r) \quad p_r = \frac{P}{P_c}$$

$$\text{Ανηγμένος ειδικός γραμμοριακός όγκος } (\hat{V}_r) \quad \hat{V}_r = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c}$$

$$\text{όπου } \hat{V}_c = \frac{RT_c}{P_c} \Rightarrow \hat{V}_r = \frac{P_c \hat{V}}{RT_c}$$

$$Z = f(T_r, P_r)$$

ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

- ❑ Ως **κρίσιμη κατάσταση** για μια ουσία ορίζεται η κατάσταση εκείνη στην οποία δεν είναι διακριτές δυο φάσεις (υγρό – αέριο) αλλά υπάρχει μια ενιαία φάση (fluid – ρευστό).
- ❑ Για κάποια ουσία, ως κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) ορίζεται η μέγιστη θερμοκρασία στην οποία είναι διακριτές οι δύο φάσεις (υγρό, αέριο). Ως κρίσιμη πίεση (P_c) ορίζεται η αντίστοιχη πίεση.
- ❑ Οι P_c και T_c για τις σημαντικότερες ουσίες υπάρχουν σε πίνακες (παράρτημα Z)
 πχ: CO_2 , $P_c=72.9 \text{ atm}$, $T_c=304.2 \text{ K}$, $V_c=94 \text{ cm}^3/\text{mol}$
 Για H_2 και He : $T_c = T_c + 8 \text{ K}$ και $P_c = P_c + 8 \text{ atm}$ (διορθώσεις Newton).
- ❑ Αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων: όσο πλησιάζουμε την κρίσιμη κατάσταση οι φυσικές ιδιότητες των αερίων γίνονται παρόμοιες, ανεξάρτητα από τις ουσίες.
- ❑ Ανηγμένη πίεση (P_r): $P_r = P / P_c$
- ❑ Ανηγμένη θερμοκρασία (T_r): $T_r = T / T_c$
- ❑ Ανηγμένος γραμμομοριακός όγκος $V_r = V / V_c$, όπου $V_c = RT_c / P_c$

Α) Εξίσωση Virial

ο (μη πολικά μόρια $H_2, O_2, \dots$)

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \dots \quad (1)$$

$$B = \frac{RT_c}{P_c} (B_0 + \omega B_1), \quad B_0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}}, \quad B_1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

με ηραδοχή

$$\hat{V} = \frac{RT}{P}$$

$\Rightarrow (1)$

$$\frac{P\hat{V}}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2)$$

Β) Van der Waals (κυβικές εξισώσεις)

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}^2}, \quad a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8 P_c}$$

Γ) Soave - Redlich - Kwong (SRK) (κυβικές εξισ. εμπειρικές) (ακρίβεια 1-2%)

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{\alpha a}{\hat{V}(\hat{V} + b)}$$

$$\alpha = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c}, \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}, \quad m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.1561\omega^2$$

$$a = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{\hat{V}^2}\right)(\hat{V} - b) = RT$$

$$a = \left(\frac{27}{64}\right) \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \left(\frac{1}{8}\right) \frac{RT_c}{p_c}$$

Peng Robinson (εξίσωση PR)

$$p = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a\alpha}{\hat{V}(\hat{V} + b) + b(\hat{V} - b)}$$

$$a = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{p_c}\right)$$

$$b = 0.07780 \left(\frac{RT_c}{p_c}\right)$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Εξίσωση Benedict-Webb-Rubin (BWR)

$$p\hat{V} = RT + \frac{\beta}{\hat{V}} + \frac{\sigma}{\hat{V}^2} + \frac{\eta}{\hat{V}^4} + \frac{\omega}{\hat{V}^5}$$

$$\beta = RTB_0 - A_0 - \frac{C^0}{T^2}$$

$$\sigma = bRT - a + \frac{c}{T^2} \exp\left(-\frac{\gamma}{\hat{V}^2}\right)$$

$$\eta = cy \exp\left(-\frac{\gamma}{\hat{V}^2}\right)$$

$$\omega = a\alpha$$

Soave-Redlich-Kwong (εξίσωση SRK)

$$p = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a'\lambda}{\hat{V}(\hat{V} + b)}$$

$$a' = \frac{0.42748 R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{0.08664 RT_c}{p_c}$$

$$\lambda = [1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$\kappa = (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)$$

Redlich-Kwong (εξίσωση RK)

$$p = \frac{RT}{(\hat{V} - b)} - \frac{a}{T^{1/2}\hat{V}(\hat{V} + b)}$$

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{p_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

Kammerlingh-Onnes (μία δραστική εξίσωση)

$$p\hat{V} = RT \left(1 + \frac{B}{\hat{V}} + \frac{C}{\hat{V}^2} + \dots\right)$$

Holborn (μία δραστική εξίσωση)

$$p\hat{V} = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

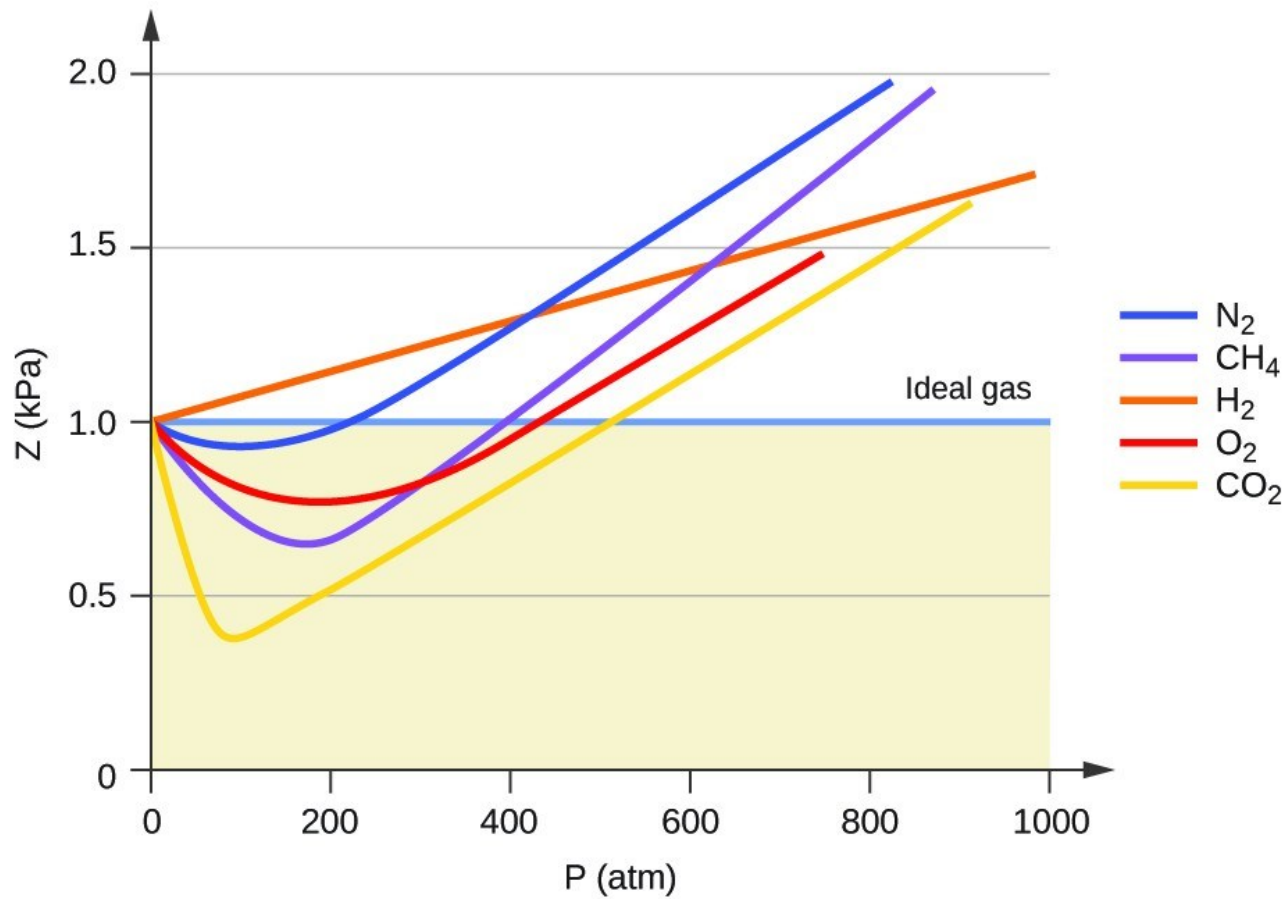
ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7
Σταθερές van der Waals για
ορισμένα αέρια

Αέριο	<i>a</i>	<i>b</i>
	$\text{L}^2 \cdot \text{atm/mol}^2$	L/mol
Αιθάνιο, C_2H_6	5,570	0,06499
Αιθανόλη, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	12,56	0,08710
Διοξείδιο του άνθρακα, CO_2	3,658	0,04286
Διοξείδιο του θείου, SO_2	6,865	0,05679
Ήλιο, He	0,0346	0,0238
Νερό, H_2O	5,537	0,03049
Οξυγόνο, O_2	1,382	0,03186
Υδρογόνο, H_2	0,2453	0,02651

(Πηγή: Lide, David R., Ed., in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th ed., pp. 6–48. Copyright CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1993. Χρήση κατόπιν αδείας του CRC Press, Inc.)

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑ



④ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ Z.

Συντελεστής συμπίεσης Z

$$Z = \frac{P\hat{V}}{RT} \quad (1)$$

Av $Z=1$ ΙΔΑΝΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Av $Z \neq 1$ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Γενικευμένη καταστατική εξίσωση

$$P \cdot V = Z n R T$$

$$P \cdot \dot{V} = Z \dot{n} R T$$

$$P \cdot \hat{V} = Z R T$$

Γενικευμένα διαγράμματα συμπίεσης ($Z, P_r, T_r, \hat{V}_r^i$)

- Βρίσκω από Πίνακες T_c, P_c^*

- Υπολογίζω ανηγμένες T_r, P_r , $T_r = \frac{T}{T_c}$, $P_r = \frac{P}{P_c}$, $\hat{V}_r^i = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_{ci}} = \frac{P_c \hat{V}}{R T_c}$
 $\hat{V}_{ci} = \frac{R T_c}{P_c}$

- * Av έχω $H_2, He \rightarrow$ διορθώσεις Newton

$$T_c^* = T_c + 8 K$$

$$P_c^* = P_c + 8 \text{ atm}$$

- Διαγράμματα $Z \text{ vs. } P_r \rightarrow$ βρίσκω Z & αντικαθιστώ στην (1).

π.χ γνωρίζω $(P_r, T_r) \rightarrow Z \rightarrow$ υπολογίζω V

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Η έννοια των ανηγμένων μεταβλητών εφαρμόζεται στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων των πραγματικών αερίων. Ένας κοινός τρόπος είναι ο μετασχηματισμός του νόμου των ιδανικών αερίων με την εισαγωγή του ρυθμιζόμενου συντελεστή z , του **συντελεστή συμπίεστος**

- Ο συντελεστής συμπίεστος εξισορροπεί τη μη ιδανικότητα του αερίου και μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο της μη ιδανικής συμπεριφοράς των αερίων

$$p V = z n R T$$

$$p \dot{V} = z \dot{n} R T$$

$$p \hat{V} = z R T$$

$$z = f(T_r, p_r)$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Ο υπολογισμός οποιασδήποτε από τις μεταβλητές P , T , $\hat{V}$ και z για την εξίσωση $P \hat{V} = z R T$ υποστηρίζεται από την χρήση διαγραμμάτων που ονομάζονται **γενικευμένα διαγράμματα συμπίεστικότητας**

Τα γενικευμένα διαγράμματα συμπίεστικότητας συσχετίζουν τα z , P_r , T_r , $\hat{V}_r^i$:

- Βρίσκω από πίνακες T_c , P_c



Σημ.: Αν έχουμε H_2 ή He , υπολογίζονται ψευδοκρίσιμες σταθερές (διορθώσεις Newton)

- Υπολογίζονται:

$$T_c^* = T_c + 8 \text{ K} \quad \text{και} \quad P_c^* = P_c + 8 \text{ atm}$$

Ανηγμένη θερμοκρασία: $T_r = \frac{T}{T_c}$

Ανηγμένη πίεση: $P_r = \frac{P}{P_c}$

Αδιάστατος ιδανικός ανηγμένος όγκος: $\hat{V}_r^{ideal} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{ideal}} \left. \vphantom{\frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{ideal}}} \right\} \hat{V}_r^{ideal} = \frac{P_c \hat{V}}{R T_c}$

Όπου ιδανικός κρίσιμος ειδικός όγκος: $\hat{V}_c^{ideal} = \frac{R T_c}{P_c}$

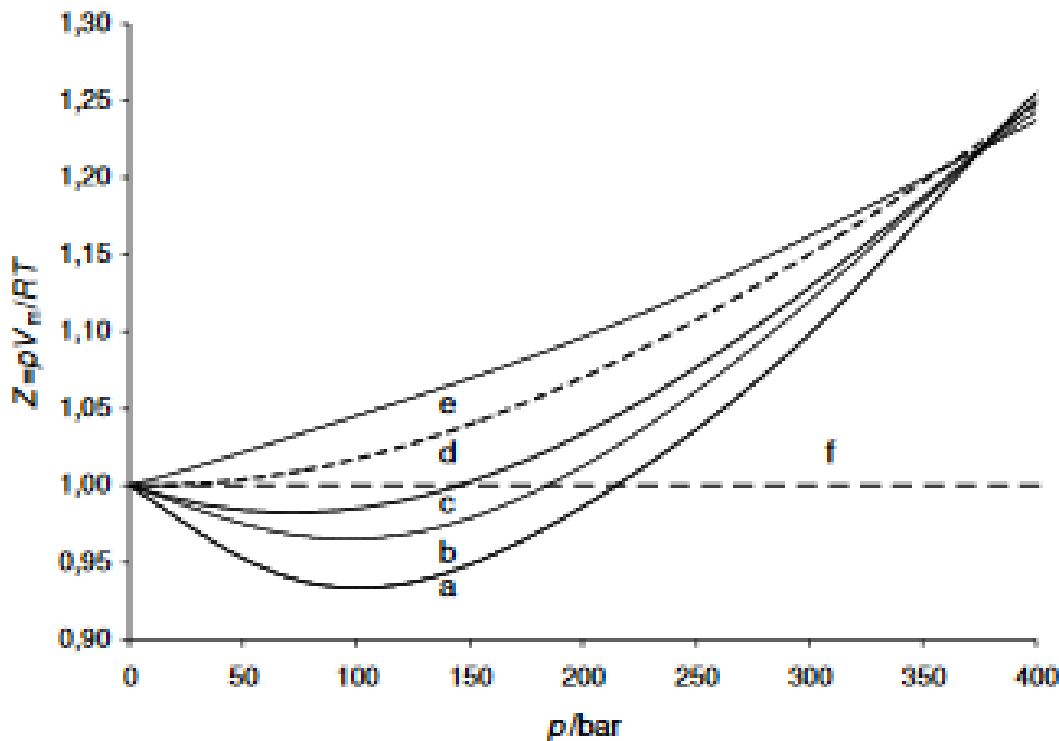
Από τα γενικευμένα διαγράμματα συμπίεστικότητας **βρίσκω το z** και αντικαθιστώ στην $P \hat{V} = z R T$

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

Συντελεστής συμπίεστούτητας z : μέτρο της μη ιδανικότητας των αερίων.

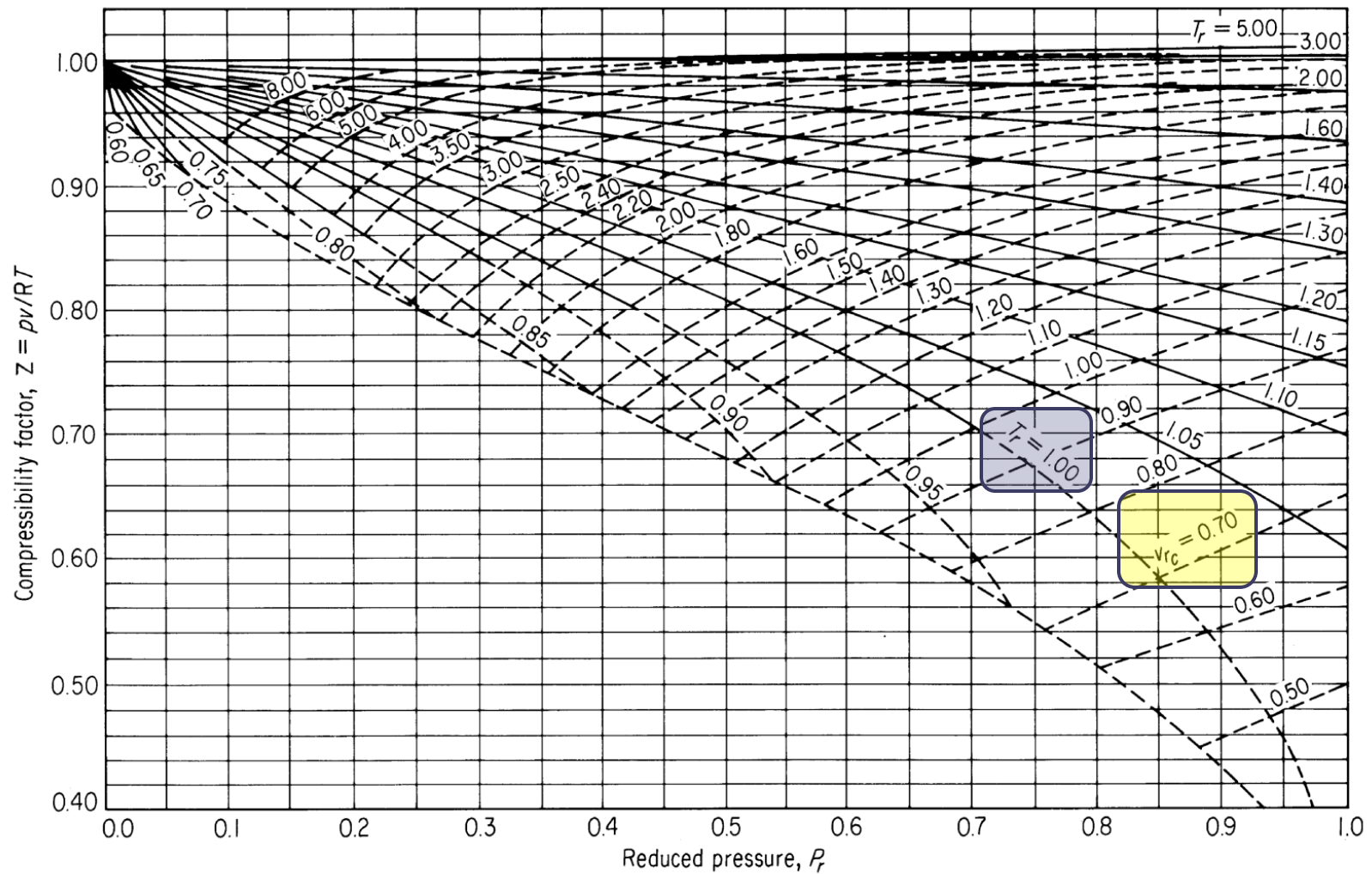
Γενικευμένη καταστατική εξίσωση: **$pV = z n R T$**

$z=f(P,T)$ και είναι διαφορετικό για κάθε ουσία.

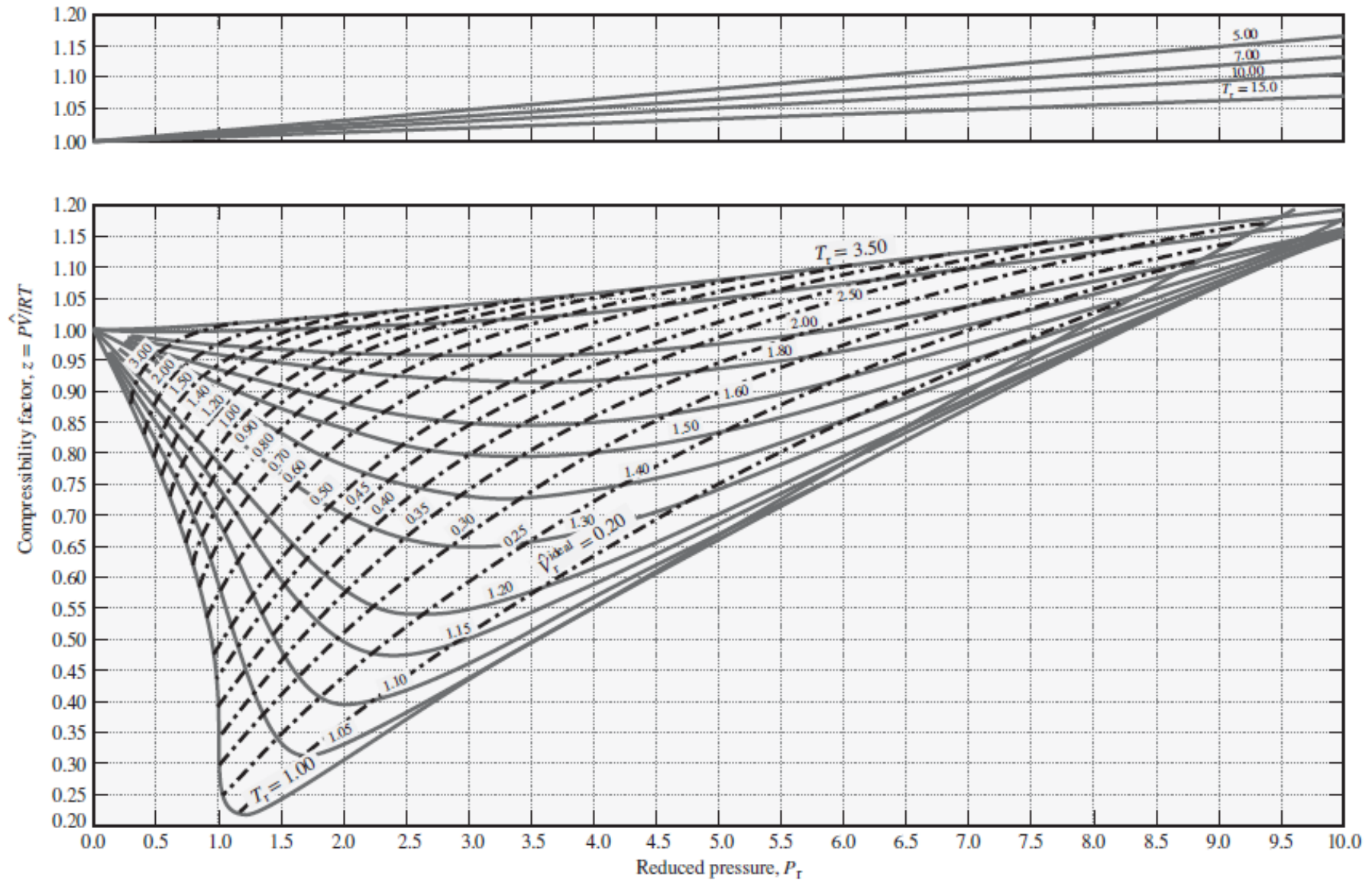


a: 233 K	(-40°C)
b: 255 K	(-18°C)
c: 273 K	(0°C)
d: 327.2 K	(54.2°C)
e: 478 K	(205°C)

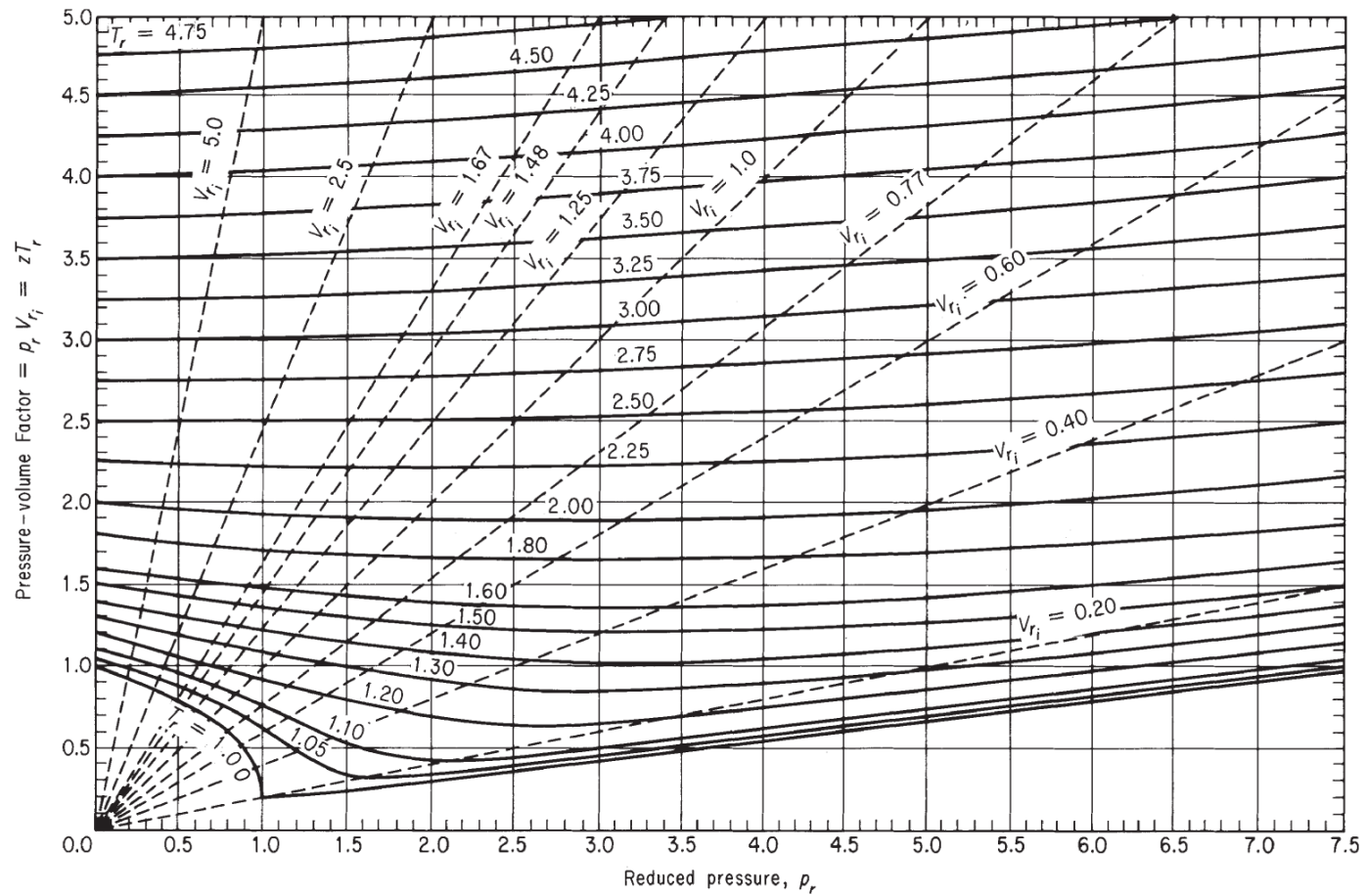
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (χαμηλές πιέσεις)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (μέσες πιέσεις)

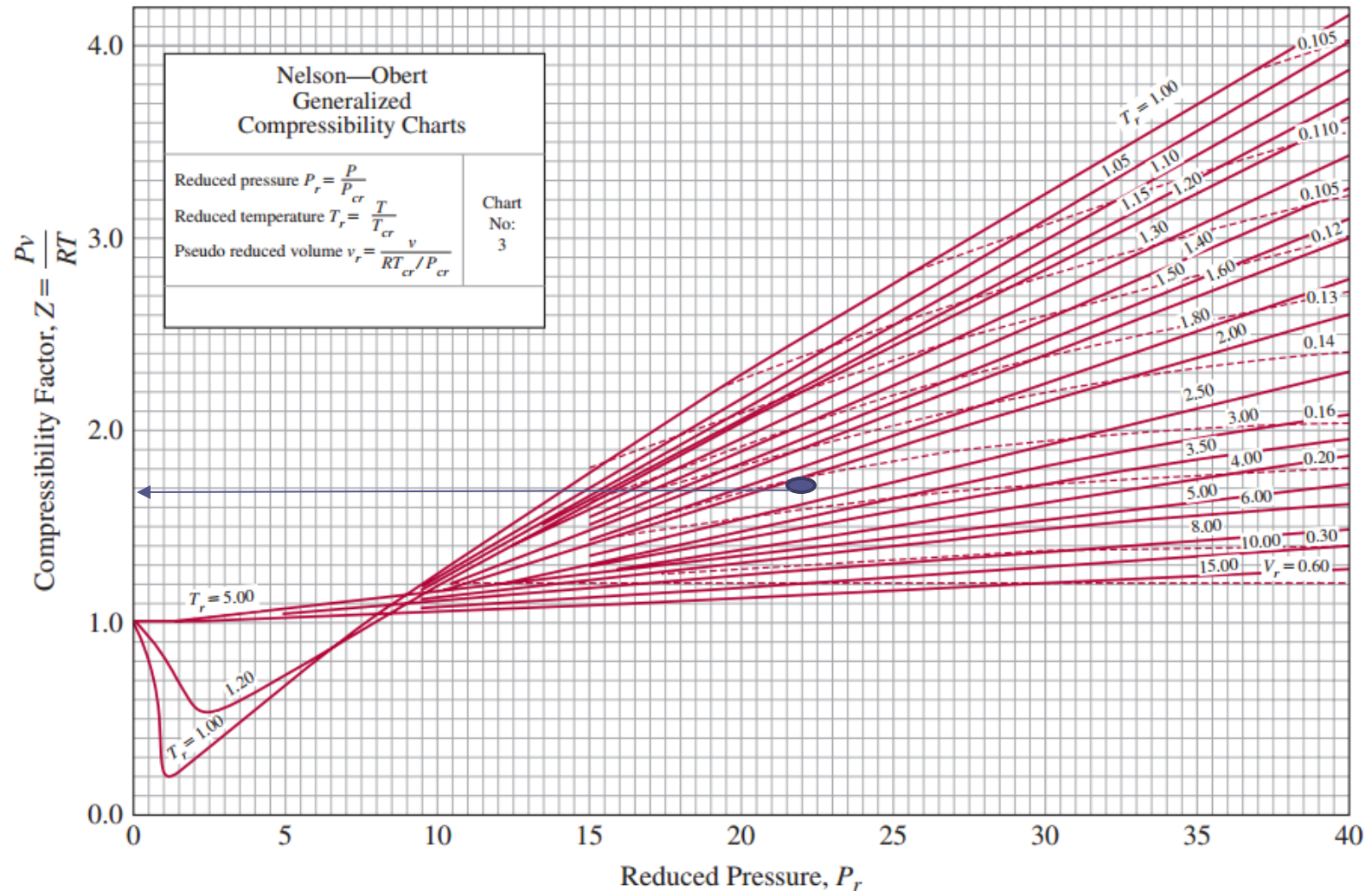


ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (μέσες πιέσεις)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (υψηλές πιέσεις)

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

5. Μεθάνιο ρέει σε σωλήνωση με ρυθμό $50.0 \text{ m}^3/\text{h}$, απόλυτη πίεση 40.0 atm και θερμοκρασία 300 K .

Προσδιορίστε τη ροή μάζας (kg/h).

$$z=0.94, \quad \dot{m} = 1382 \text{ kg/h}$$

6. Υπολογίστε τον όγκο δεξαμενής, όπου θα αποθηκευτούν 35.0 kmol H_2 σε θερμοκρασία -190°C και απόλυτη πίεση 300 atm .

$$z=1.35, \quad V=1.07 \cdot 10^3 \text{ L}$$

7. 100 mol N_2 θερμοκρασίας -20.6°C περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L . Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή;

$$z=1.77, \quad P=733 \text{ atm}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

100 mol N_2 θερμοκρασίας -20.6°C περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L. Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή

P $V = z n R T$ (1) Πρέπει, επομένως, να υπολογιστεί το z και από την σχέση (1) με γνωστά, πλέον, τα υπόλοιπα (V, z, n, T) να υπολογιστεί το **P**

1. $T_c = 126.2 \text{ K}$, και $P_c = 33.5 \text{ atm}$.

$$2. T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{-20.6 + 273.2 \text{ K}}{126.2 \text{ K}} = 2.00$$

Σημ. έχουμε δεδομένα μόνο για T και όχι για P (για να υπολογίσουμε το P_r και να χρησιμοποιήσουμε το διάγραμμα), άρα θα υπολογίσουμε τον αδιάστατο ιδανικό ανηγμένο όγκο $\hat{V}_r^{ideal} = \frac{P_c \hat{V}}{R T_c}$ και θα χρησιμοποιήσουμε (σημείο τομής) τις καμπύλες T_r και $\hat{V}_r^{ideal}$ από τα γενικευμένα διαγράμματα συμπεστότητας για την εκτίμηση του z . Το $\hat{V}_r^{ideal}$ μπορεί να υπολογιστεί αφού ξέρουμε P_c, V, n (και επομένως μπορούμε να υπολογίσουμε το $\hat{V}$) και T_c

$$\hat{V}_r^{ideal} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{ideal}} = \frac{\left(\frac{V}{n}\right) P_c}{R T_c} = \frac{\left(\frac{5 \text{ L}}{100 \text{ mol}}\right) 33.5 \text{ atm}}{0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 126.2 \text{ K}} = 0.162$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

100 mol N₂ θερμοκρασίας -20.6°C περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L. Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή

3. Από το διάγραμμα (βλ. επόμενη σελίδα) και για $T_r = 2.00$ και $\hat{V}_r^{ideal} = 0.162$ βρίσκουμε ότι ο συντελεστής συμπίεστος $z = 1.77$

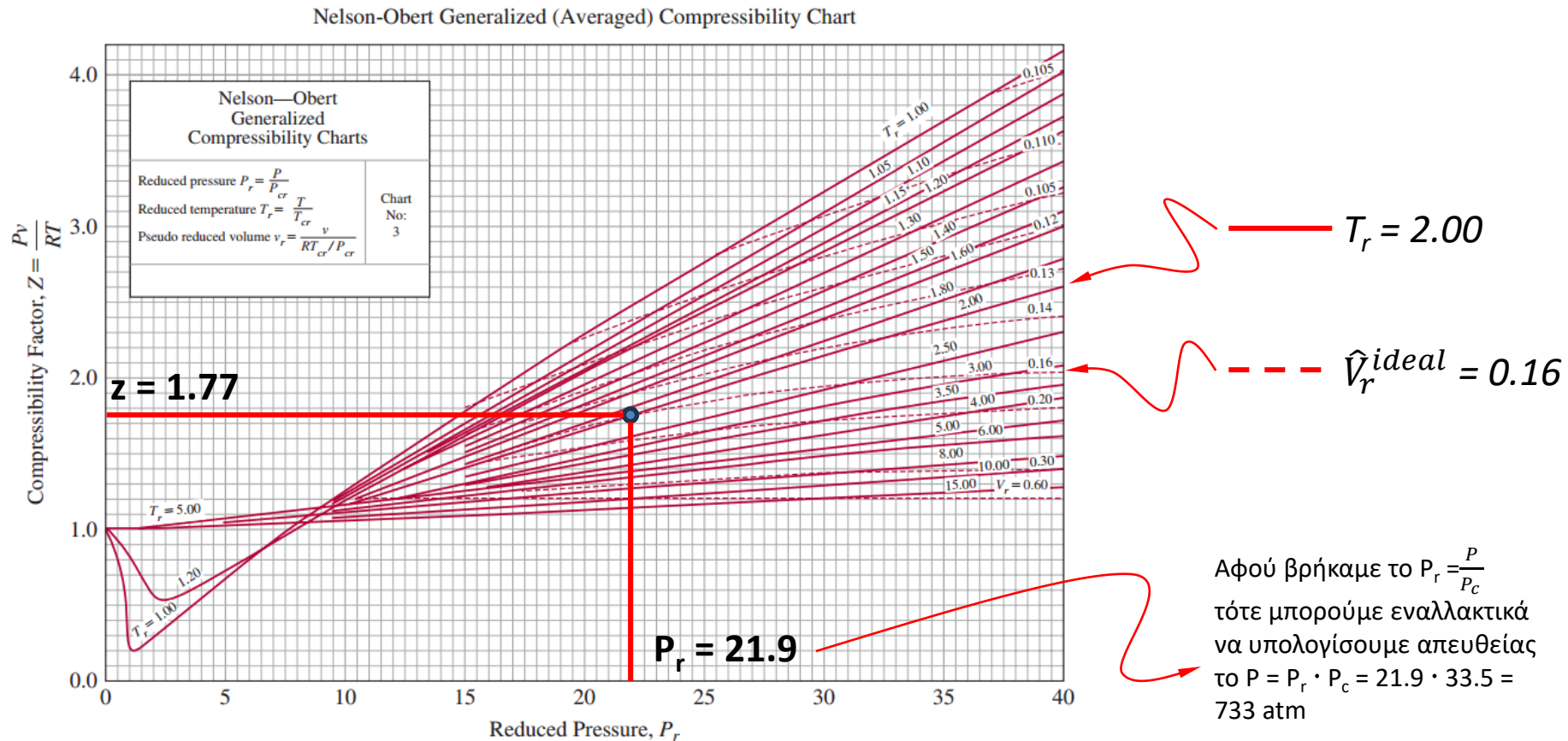
$$4. P = \frac{z n R T}{V} = \frac{1.77 \cdot 100 \text{ mol} \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot (-20.6 + 273.2) \text{ K}}{5 \text{ L}} = \mathbf{733 \text{ atm}}$$

Αν ήταν ιδανικό αέριο (ήτοι $z = 1$) τότε $P = 414 \text{ atm}$

Απόκλιση από ιδανικά αέρια: $\frac{1-z}{z} = \frac{1-1.77}{1.77} = -0.44$ ήτοι 44% μικρότερη πίεση

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

100 mol N_2 θερμοκρασίας -20.6°C περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L. Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή



ΑΣΚΗΣΗ

Ε. Παυλάτου, 2025-26

100 mol N_2 θερμοκρασίας -20.6°C περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L.

Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή;

$z=1.77$ $P=733$ atm

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ
(Online tool)

<https://www.vcalc.com/wiki/vCalc/Compressibility+Factor>

<https://www.kamyab.co/tools/zfactor/?ppr=9&tpr=1>

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

- ❑ (Him 7.3.8) Πόσα kg CO₂ μπορούν να τοποθετηθούν σε φιάλη 25 L με θερμοκρασία 25°C και σε απόλυτη πίεση 200 KPa. Mr=44
0.0879Kg
- ❑ (Him 7.2.8) Ο όγκος δεξαμενής είναι 10.4 m³ και αποθηκεύονται 460 kg CO₂ στους 290K. Πόση είναι η πίεση σύμφωνα με την εξίσωση (α) Redlich-Kwong (b) SRK.
2.126 MPa, 21.11 MPa

ΑΕΡΙΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Μέθοδος Kay

Υπολογίζονται οι **ψευδοκρίσιμες συνθήκες** του μίγματος (P_c' , T_c') ως οι σταθμισμένοι (σύμφωνα με τα μοριακά κλάσματα) **μέσοι όροι των** αντίστοιχων κρίσιμων μεγεθών των επιμέρους συστατικών:

Έστω μίγμα των αερίων A, B και Γ, μοριακής σύστασης y_A , y_B και y_G και κρίσιμης πίεσης και θερμοκρασίας P_{cA} , P_{cB} , $P_{cΓ}$ και T_{cA} , T_{cB} , $T_{cΓ}$ αντίστοιχα.

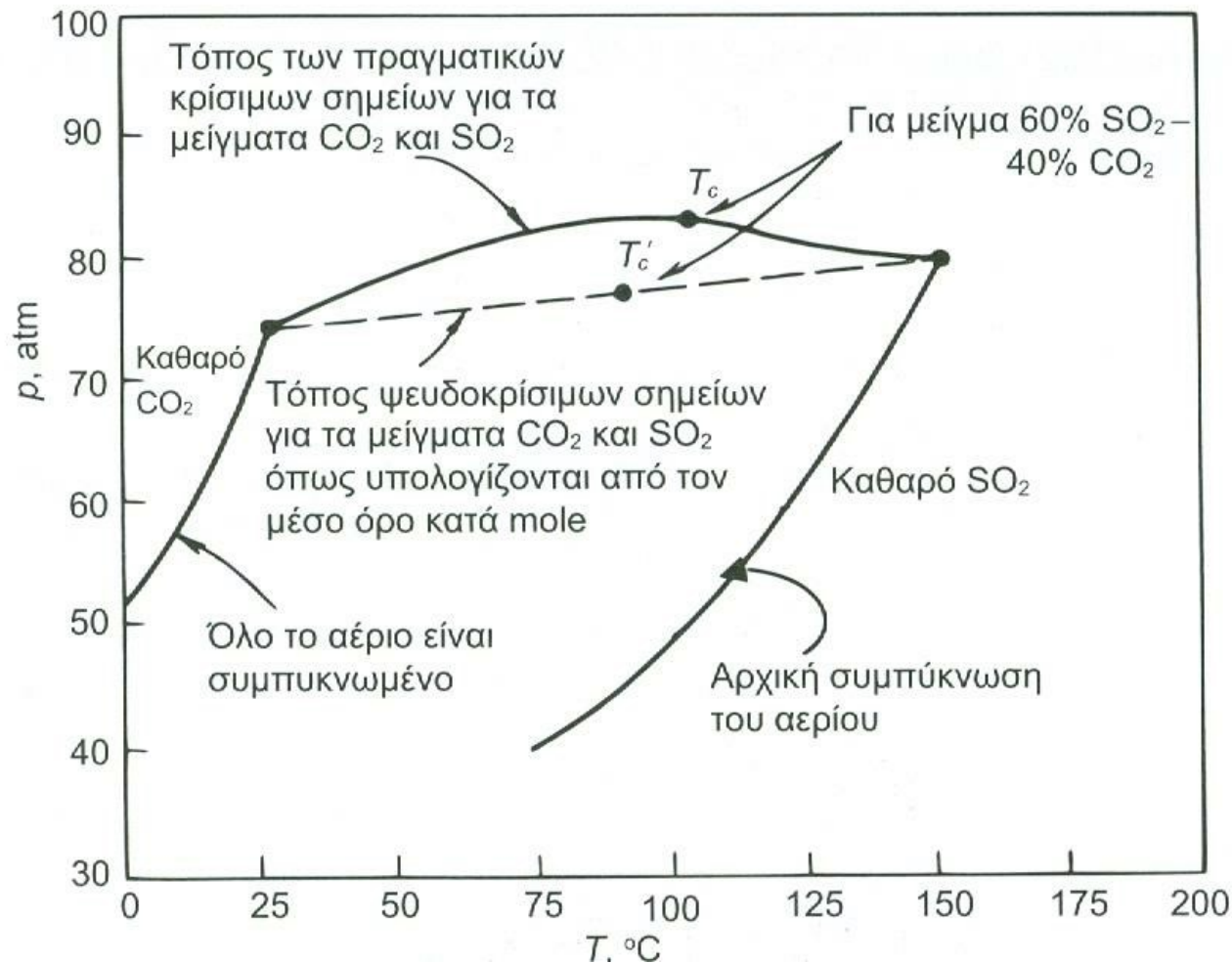
Ισχύει:

$$P_c' = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} + y_G P_{cΓ}$$

$$T_c' = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} + y_G T_{cΓ}$$

Εφαρμόζεται κανονικά η μεθοδολογία με το γενικευμένο συντελεστή συμπίεστικότητας και υπολογίζεται ο συντελεστής συμπίεστικότητας του μίγματος Z_m .

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ



ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Ε. Παυλάτου, 2025-26

- ❑ Μίγμα 75% H_2 και 25% N_2 (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας $-70^\circ C$.

Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay).

0.0387 L/mol

Τι δεξαμενή απαιτείται για αποθήκευση 500 kmol μίγματος; **19.4 m³**

- ❑ Αέριο μίγμα έχει σύσταση (σε mol) C_2H_4 57%, Ar 40%, He 3%, πίεση 120 atm και θερμοκρασία $25^\circ C$. Ο γραμμομοριακός όγκος προσδιορίσθηκε πειραματικά σε 0.140 L/mol.

Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος με τη μέθοδο Kay και σχολιάστε το αποτέλεσμα. **0.143 L/mol**

- ❑ Είστε υπεύθυνος μονάδας εμφιάλωσης αερίων και θα εμφιαλώσετε 8.5 m³ μίγματος (σε mol) 60% αιθυλένιο (C_2H_4) και 40% αργό (Ar) πίεσης 100 atm και θερμοκρασίας $150^\circ C$.

Πόσες φιάλες χωρητικότητας 30 kg απαιτούνται;

29

Ar: $T_c=150.7\text{ K}$ $P_c=48\text{ atm}$

- Μίγμα 75% H_2 και 25% N_2 (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας $-70^\circ C$.

Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay).

① Βρίσκω κρίσιμες T_c, P_c συστατικών

$$H_2: T_c = 33 K$$

$$P_c = 12.8 \text{ atm}$$

$$T_c^* = (33 + 8) = 41 K$$

$$P_c^* = 12.8 + 8 = 20.8 \text{ atm}$$

$$N_2: T_c = 126.2 K$$

$$P_c = 33.5 \text{ atm}$$

② Βρίσκω ψευδοκρίσιμες T'_c, P'_c μίγματος

$$T'_c = y_{H_2} * T_{c,H_2}^* + y_{N_2} * T_{c,N_2} = 0.75 * 41 + 0.25 * 126.2 = 62.3 K$$

$$P'_c = y_{H_2} * P_{c,H_2}^* + y_{N_2} * P_{c,N_2} = 0.75 * 20.8 + 0.25 * 33.5 = 24.0 \text{ atm}$$

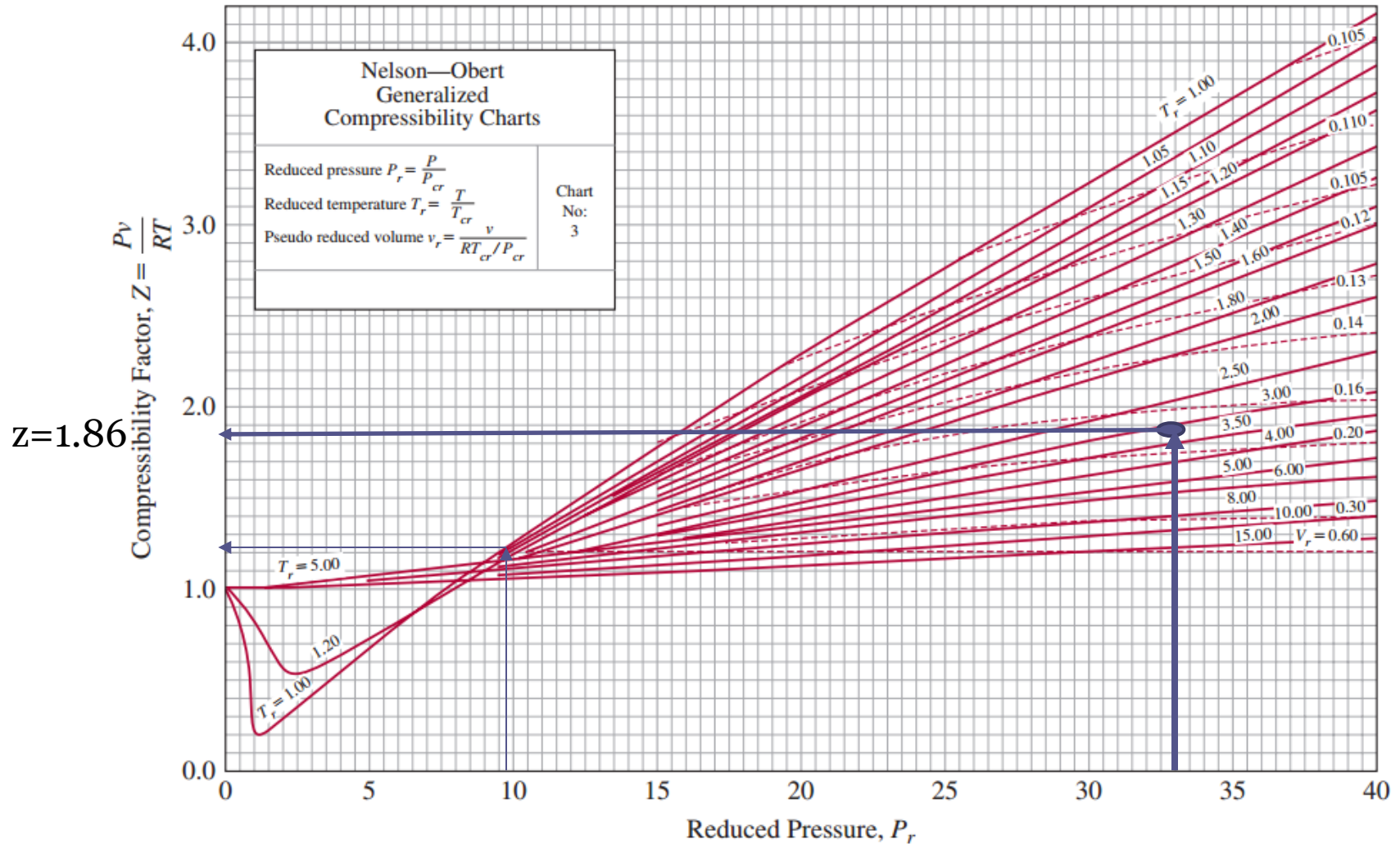
③ Βρίσκω ψευδοανηγμένες T'_r, P'_r μίγματος

$$T'_r = \frac{T}{T'_c} = \frac{-70 + 273}{62.3} = 3.26$$

$$P'_r = \frac{P}{P'_c} = \frac{800}{24.0} = 33.3$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (υψηλές πιέσεις)

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



- Μίγμα 75% H_2 και 25% N_2 (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας $-70^\circ C$.

Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay).

④ Από διάγραμμα (υψηλών πιέσεων) $\leadsto Z_m(T_r=3.26, P_r=33.3)=1.86$

⑤ Γεν. καταστ. Εξίσωση $P\hat{V} = Z_m RT \Rightarrow$

$$\hat{V} = \frac{Z_m T(K)}{P(atm)} * R \left(\frac{L \cdot atm}{mol \cdot K} \right) = \frac{1.86 * 203 * 0.08206}{800} = 0.0387 \frac{L}{mol}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ-ΜΙΓΜΑΤΑ ΑΕΡΙΩΝ

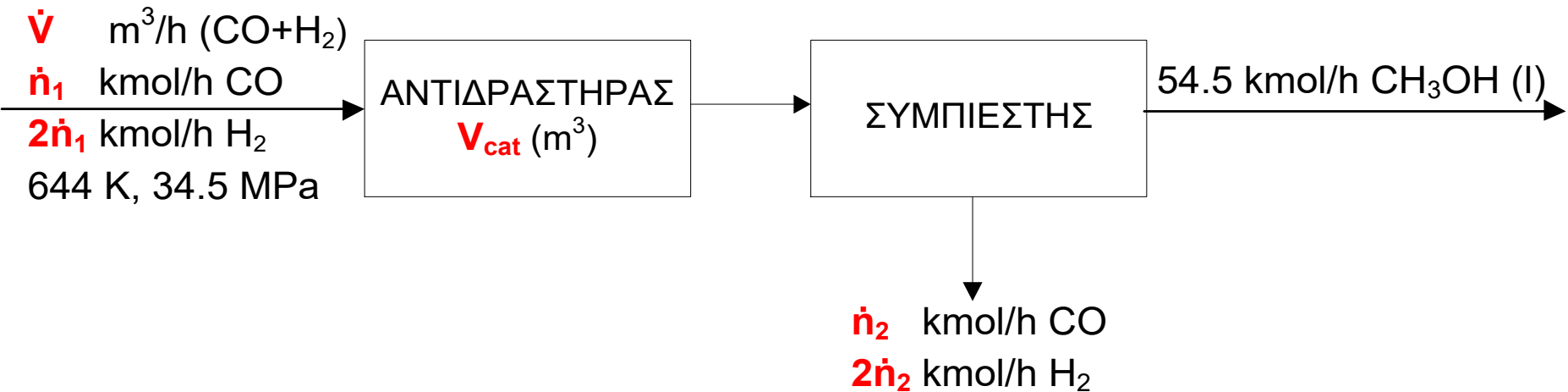
Μεθανόλη παράγεται από αντίδραση CO και H₂ στους 644 K με χρήση καταλύτη ZnO-Cr₂O₃. Μίγμα **H₂/CO = 2/1** συμπιέζεται και τροφοδοτείται σε καταλυτική κλίνη στους **644 K** και σε *απόλυτη* πίεση **34.5 MPa**, όπου επιτυγχάνεται μετατροπή **25% (απλό πέρασμα)**. Ο λόγος της **ογκομετρικής παροχής της τροφοδοσίας προς τον όγκο του καταλύτη είναι 25,000 m³/h** ανά **1 m³** καταλύτη. Τα προϊόντα διοχετεύονται σε συμπυκνωτή όπου η μεθανόλη υγροποιείται και διαχωρίζεται πλήρως από τα υπόλοιπα αέρια.

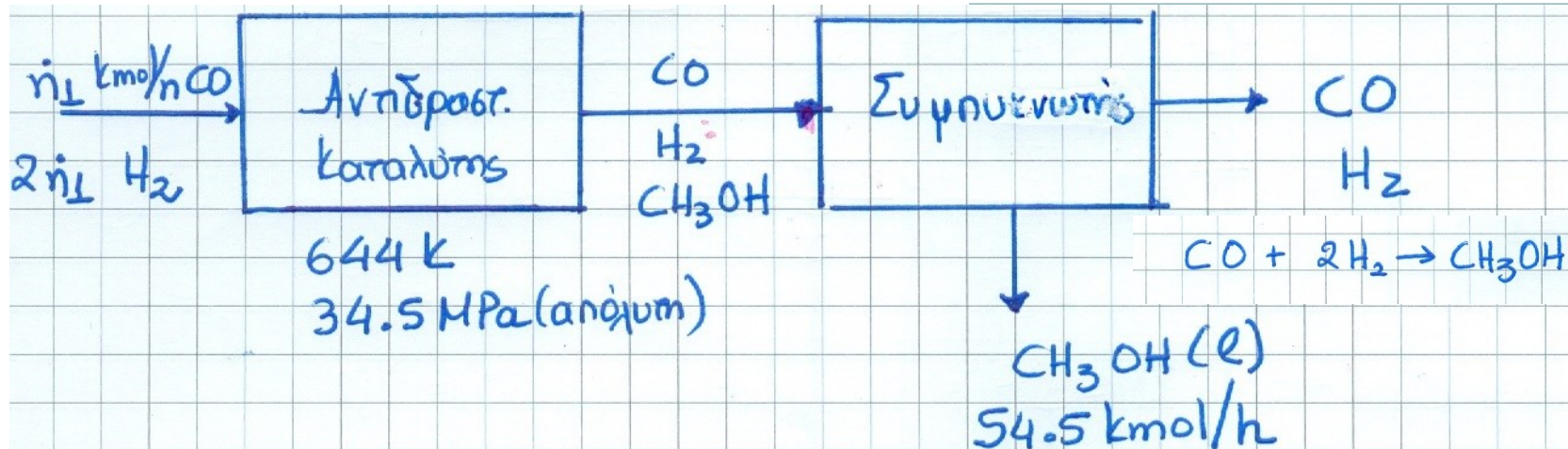
(α) Να προσδιορίσετε **την ογκομετρική παροχή στην είσοδο** του αντιδραστήρα και τον όγκο του καταλύτη, αν ο αντιδραστήρας έχει σχεδιαστεί για παραγωγή

54.5 Kmol /h μεθανόλης.

(β) Αν τα αέρια του συμπυκνωτή ανακυκλώνονται προς τον αντιδραστήρα προσδιορίστε την ογκομετρική παροχή της νέας τροφοδοσίας υποθέτοντας ότι όλη η μεθανόλη που παράγεται παραλαμβάνεται από τον συμπυκνωτή.

ΑΣΚΗΣΗ (χωρίς ανακύκλωση)





Δεδομένα

$$\frac{25,000 \text{ m}^3/\text{h}}{1 \text{ m}^3 \text{ καταλύτη}} = \frac{\text{m}^3/\text{h} \text{ τροφ.}}{\text{m}^3 \text{ καταλ}}$$

$$\text{τροφ CO/H}_2 = 1/2$$

$$\text{Βαθμ. μεταρ.} = 0.25$$

Ζητούμενα

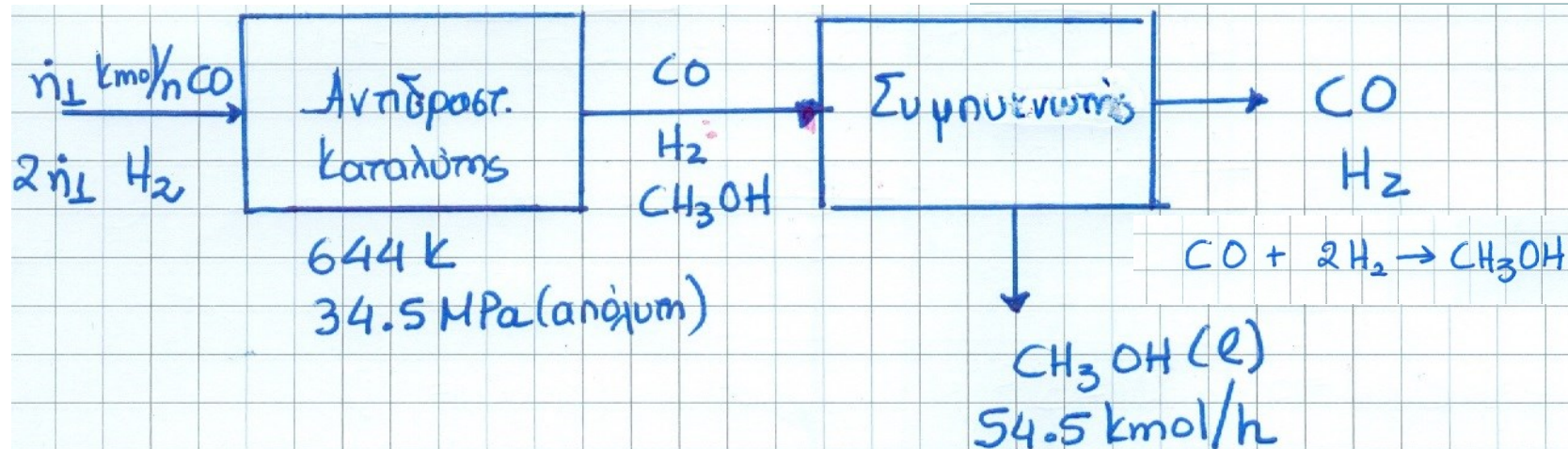
α) $\dot{V}_{\text{τροφ}} = ?$ $\dot{V}_{\text{κατ}} = ?$

β) $\dot{V}_{\text{τροφ}} = ?$ Ανακύκλωση

α. Βαθμ. μεταρ. = 0.25

$$0.25 = \frac{\text{Τροφ CO} - \text{Εξ. CO}}{\text{Τροφ CO}} = \frac{\text{CO Αντεδρ}}{\dot{n}_1} \Rightarrow \dot{n}_1 = 54.5 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{ CH}_3\text{OH} \times \frac{1 \text{ kmol CO}}{1 \text{ kmol CH}_3\text{OH}} \times \frac{1}{0.25} \Rightarrow$$

$$\dot{n}_1 = 218 \text{ kmol/h CO}, \quad \dot{n}_{\text{H}_2} = 2\dot{n}_1 = 436 \text{ kmol/h}$$



β. $\frac{n_{\text{CO}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{1}{2}$

$\dot{n}_{\text{ολ}} = \dot{n}_{\text{CO}} + \dot{n}_{\text{H}_2} = \dot{n}_1 + 2\dot{n}_1 = 3\dot{n}_1 = 654 \text{ kmol/h}$

$\dot{V}_{\text{τροφ}} = \frac{Z * \dot{n}_{\text{ολ}} * R * T}{P} \quad (1)$

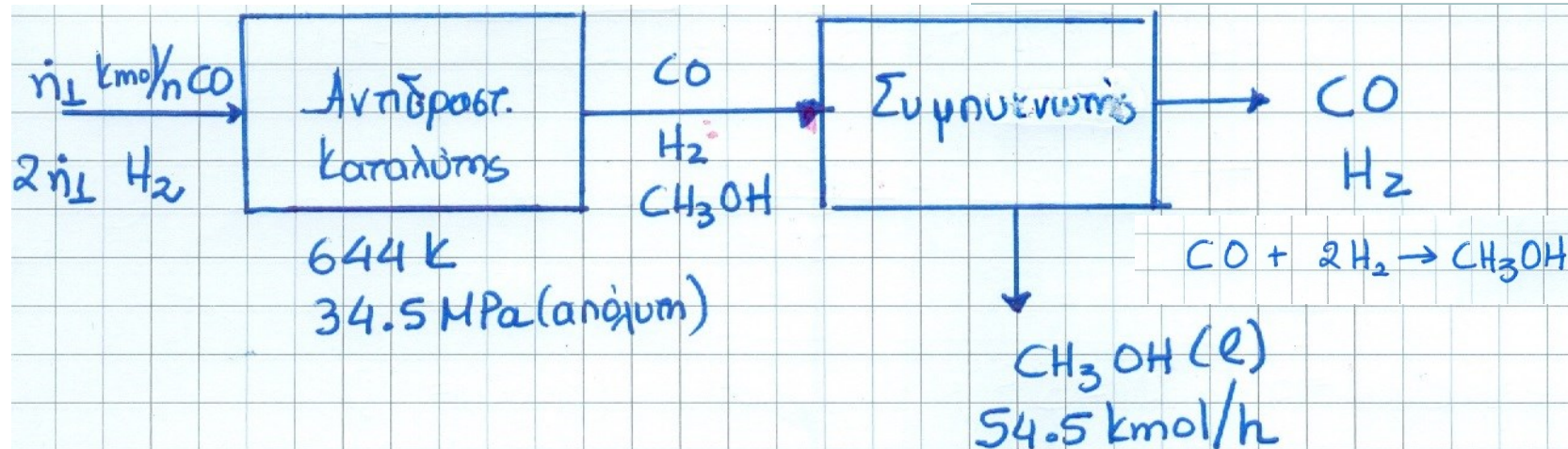
Βρίσκω από Πίνακες: CO : $T_c = 133.0 \text{ K}$, $P_c = 34.5 \text{ atm}$

H₂ : $T_c = 33 \text{ K}$ $P_c = 12.8 \text{ atm}$

Ψευδοκριτικές μίγματος

$T'_c = y_{\text{CO}} * T_{c,\text{CO}} + y_{\text{H}_2} * T_{\text{H}_2}^* = \frac{1}{3} * 133 + \frac{2}{3} (33 + 8) = 71.7 \text{ K}$

$P'_c = y_{\text{CO}} * P_{c,\text{CO}} + y_{\text{H}_2} * P_{c,\text{H}_2}^* = \frac{1}{3} * 34.5 + \frac{2}{3} (12.8 + 8) = 25.4 \text{ atm}$



οπότε ψευδοανηγμένες $T_r = 644/71.8 = 8.98$

$P_r = \frac{34 \text{ MPa}}{25.4 \text{ atm}} * \frac{10 \text{ atm}}{1.013 \text{ MPa}} = 13.4$

Διάγραμμα $z = 1.18$

Οπότε η (i) γίνεται

$$\dot{V}_{\text{τροφ}} = \frac{z * \dot{n}_{\text{ολ}} * R * T}{P} = \frac{1.18 * 654 * 0.08206 * 644}{34.5 \text{ MPa}} * \frac{1.013 \text{ MPa}}{10 \text{ atm}} \Rightarrow$$

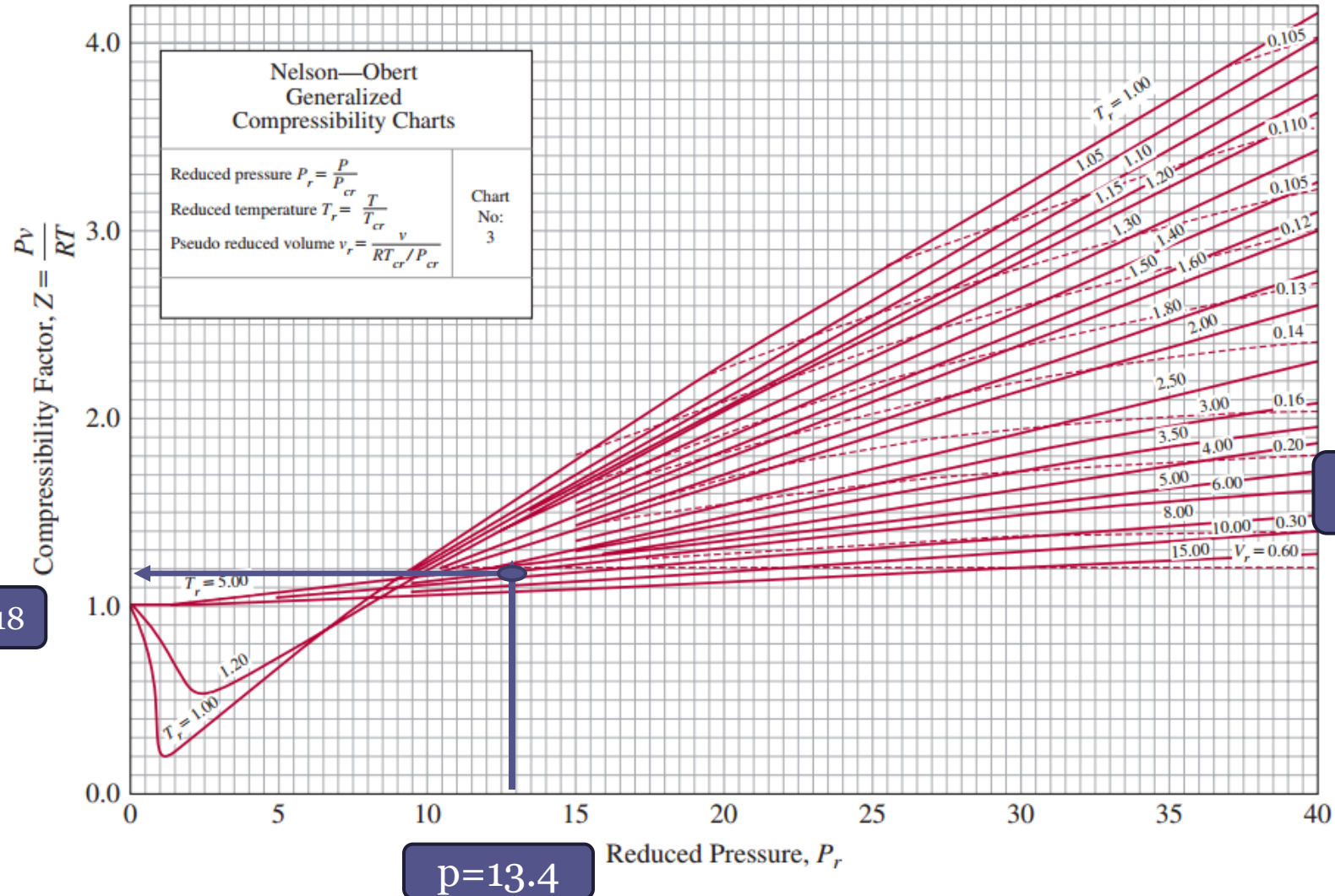
$$\dot{V}_{\text{τροφ}} = 120 \text{ m}^3/\text{h}$$

Δίνεται ότι $\frac{\dot{V}_{\text{τροφ}}}{V_{\text{κατ}}} = 25,000 \frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{m}^3 \text{κατ}} \Rightarrow$

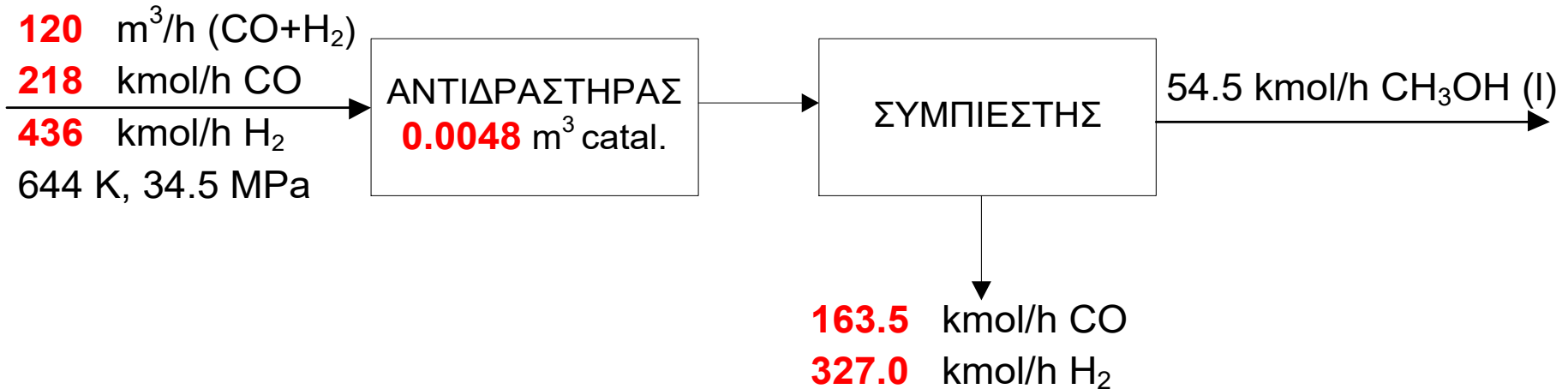
$$V_{\text{κατ}} = 120 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} * \frac{1 \text{ m}^3 \text{κατ}}{25,000 \text{ m}^3/\text{h}} \Rightarrow V_{\text{κατ}} = 4.8 \text{ L}$$

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (υψηλές πιέσεις)

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



ΑΣΚΗΣΗ (χωρίς ανακύκλωση)

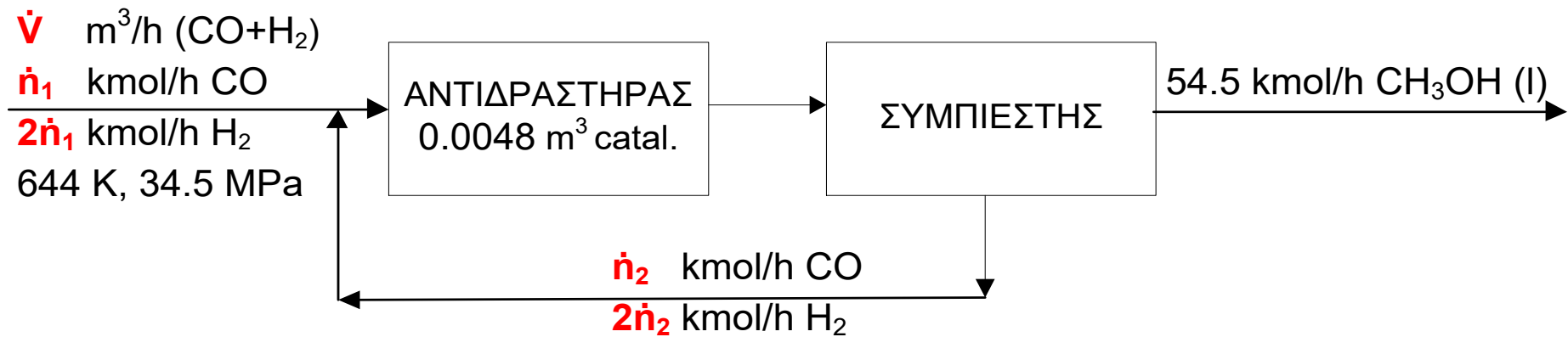


Παροχή CO _{ΕΞΟΔΟΥ} : **$\dot{n}_2$** = (1 - f) · $\dot{n}_1$ = 0.75 · 218 = 163.5 kmol/h CO

Παροχή H₂ _{ΕΞΟΔΟΥ} : **$2 \dot{n}_2$** = 327 kmol/h H₂

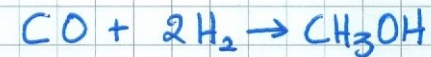
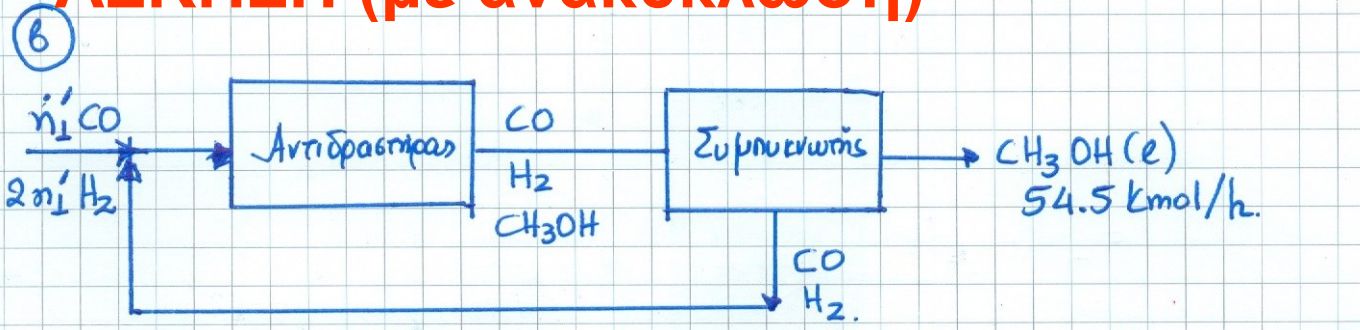
ή ατομικά ισοζύγια.....

ΑΣΚΗΣΗ (με ανακύκλωση)



**ΚΛΑΣΜΑ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΣΕ ΕΝΑ
ΠΕΡΑΣΜΑ=25%**

ΑΣΚΗΣΗ (με ανακύκλωση)



ΟΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

ΜΕΡΙΚΟ ΑΤΟΜΙΚΟ ΙΣΟΖΥΓΙΟ C: $n_1' = 54.5 \text{ kmol/h. CO}$
 $2 \quad n_1' = 109 \text{ kmol/h H}_2$

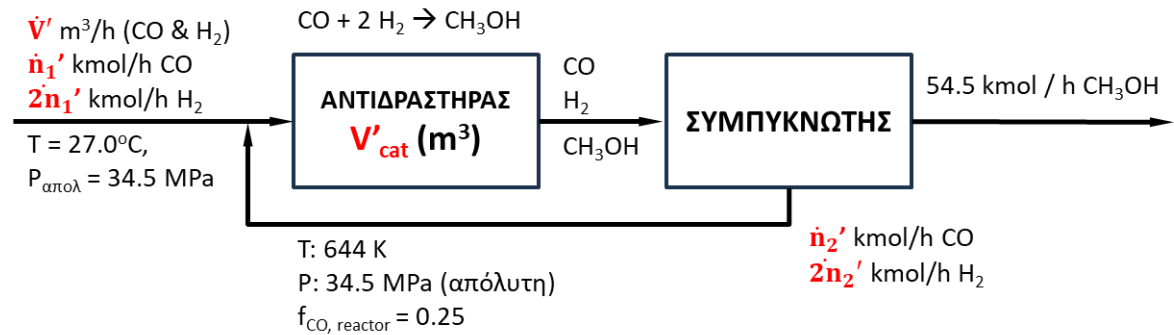
οπότε $n_{\text{ολ}}' = 3n_1' = 163.5 \text{ kmol/h τροφοδοσία}$

οπότε η (1) γίνεται

$$\dot{V}'_{\text{τροφ}} = \frac{1.18 * 163.5 \text{ kmol/h} * 644 \text{ K} * 0.08206 \text{ m}^3 \text{ atm} * 1.013 \text{ Hz}}{34.5 \text{ MPa} \quad \text{kmol K} \quad 10 \text{ atm}}$$

$$\Rightarrow \dot{V}'_{\text{τροφ}} = 29.9 \text{ m}^3/\text{h.}$$

(B) Με ανακύκλωση



Τι γίνεται με το V'_{cat} ; Άραγε αλλάζει;
Απάντηση: Ούτε και αυτό!

Η παροχή (σε kmol) τόσο για το CO όσο και για το H_2 , άρα και των συνολικών mol/h και κατ' επέκταση της ογκομετρικής παροχής ΔΕΝ αλλάζει

Στον αντιδραστήρα δηλ. μπαίνουν $\dot{n}_1' + \dot{n}_2' = 54.5 + 163.5 = 218 \text{ kmol/h CO}$ όπως ακριβώς και πριν (χωρίς ανακύκλωση), άρα

ΑΣΚΗΣΗ (με ανακύκλωση)

