



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εισαγωγή στη Χημική Μηχανική

Ιδανικά και πραγματικά αέρια

Επ. Καθ. Κυριάκος Λαμπρόπουλος

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:

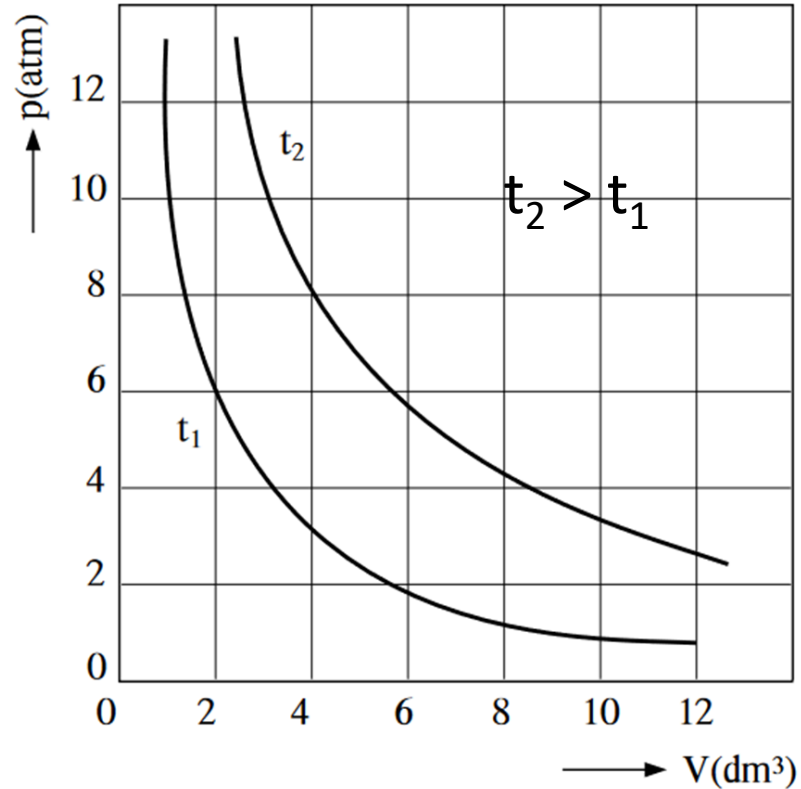
- Μικρά μόρια (H_2 , He, O_2 κλπ).
Το μέγεθος των μορίων είναι αμελητέο σε σύγκριση με τη μέση απόστασή τους.
- Τα μόρια **κινούνται τυχαία** προς όλες τις κατευθύνσεις.
- Οι **διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ ασθενείς**.
- Οι συγκρούσεις των μορίων είναι **ελαστικές**.
- Η μέση κινητική ενέργεια είναι **ανάλογη προς την απόλυτη θερμοκρασία**.
- ❖ Χαμηλές πιέσεις
- ❖ Υψηλές θερμοκρασίες

NOMOS Boyle - Mariotte

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

$$P V = \text{σταθ.}$$

(Σημ. ισχύει μόνο για τα ιδανικά αέρια)



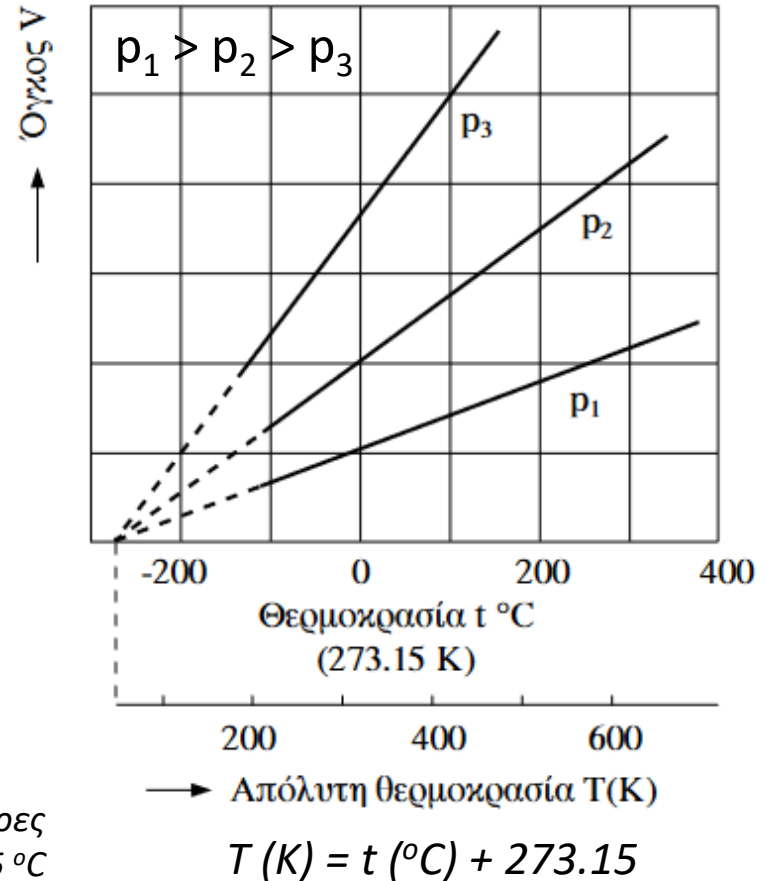
NΟΜΟΣ Gay - Lussac

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



ΝΟΜΟΣ ΤΕΛΕΙΩΝ (ΙΔΑΝΙΚΩΝ) ΑΕΡΙΩΝ

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

$$P V = n R T$$

όπου:

P Απόλυτη πίεση

V Όγκος

T Απόλυτη θερμοκρασία

n Αριθμός mol

\hat{V} Ειδικός μοριακός όγκος

d Πυκνότητα

R Παγκόσμια σταθερά αερίων

8.314	J / mol · K
0.08206	L · atm / mol · K
1.987	cal / mol · K
1.987	Btu / lb mol · °R
10.73	psi · ft ³ / lb mol · °R

Εναλλακτικά:

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

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

$$P M_i = d R T$$

Κανονικές συνθήκες (ΚΣ-STP)

T = 0°C (ή 273.15 K) και P = 1 atm

ΙΔΑΝΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΚΑΝΟΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Κανονικές συνθήκες για αέρια

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

Συνηθεις κανονικές συνθήκες για αέρια

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	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):

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

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

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΟΜΟΥ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

100 g N₂ βρίσκονται σε θερμοκρασία 23.0°C και σχετική πίεση 3.00 psi. Ποιος είναι ο όγκος του;

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{100 \text{ g}}{28 \text{ g/mol}} = 3.57 \text{ mol}$$

$$T(\text{K}) = 273 + 23 = 296 \text{ K}$$

$$P = P_{\text{σχ}} + P_{\text{ατμ}} = 3.00 \text{ psi} + 1 \text{ atm} = 3.00 \text{ psi} \cdot \left| \frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ psi}} \right| + 1 \text{ atm} = 1.204 \text{ atm} \text{ (απόλυτη πίεση)}$$

οπότε, επιλέγοντας R με σχετικές μονάδες, $R = 0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$ τότε \rightarrow

$$P V = n R T \Rightarrow V = \frac{n R T}{P} = \frac{3.57 \text{ mol} \cdot 0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 296 \text{ K}}{1.204 \text{ atm}} = \mathbf{72.0 \text{ L}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΟΜΟΥ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2



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;
Απάντηση: **$327 \text{ m}^3/\text{h}$**
- Πόση είναι η ογκομετρική παροχή σε κανονικές συνθήκες;
Απάντηση: **$423 \text{ m}^3/\text{h}$**

Hint:

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

σε αυθαίρετες P και T

$$P_S \cdot V_S = n_S \cdot R \cdot T_S$$

σε κανονικές συνθήκες P_S και T_S

$$P_S \cdot \hat{V}_S = 1 \cdot R \cdot T_S$$

Κ.Σ. με αξιοποίηση του \hat{V}_S



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 2

$P, T (3 \text{ atm}, 360^\circ\text{C})$

$$\dot{n} = \frac{\dot{m}}{M_r} = \frac{1100 \text{ kg/h}}{58.1 \text{ kg/kmol}} = 18.9 \text{ kmol/h}, \quad T = 273 + 360 = 633\text{K}, \quad P = 3.00 \text{ atm}$$

$$P \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad \dot{V} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{18,9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 633 \text{ K}}{3 \text{ atm}} \cdot \frac{1000 \text{ mol}}{\text{kmol}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 327 \text{ m}^3/\text{h}$$

$P, T (\text{Κ.Σ. } 1 \text{ atm}, 273\text{K})$

$$\dot{n}_{\text{ΚΣ}} = \dot{n} = 18.9 \text{ kmol/h}, \quad T = 273\text{K}, \quad P = 1.00 \text{ atm}$$

$$P \cdot \dot{V} = \dot{n} \cdot R \cdot T \quad \Rightarrow \quad \dot{V} = \frac{\dot{n} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{18,9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot 0.08206 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \cdot 273 \text{ K}}{1 \text{ atm}} \cdot \frac{1000 \text{ mol}}{\text{kmol}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} = 423 \text{ m}^3/\text{h}$$

Εναλλακτικός τρόπος
επίλυσης για Κ.Σ.

$$\text{Σε Κ.Σ. } \hat{V} = 22.4 \text{ L/mol} \Rightarrow$$

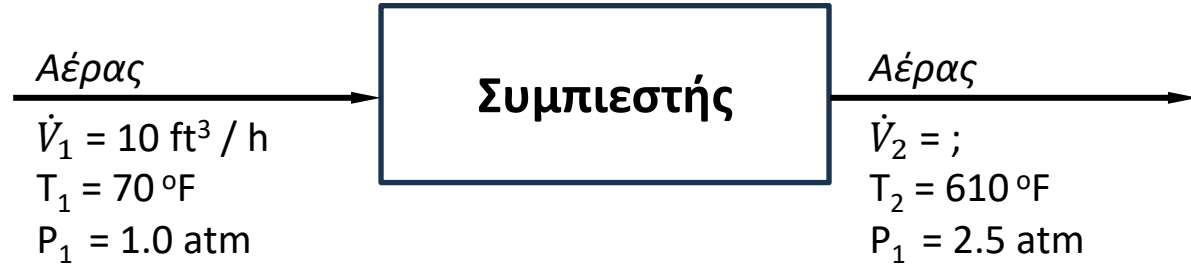
$$\dot{V}_{\text{ΚΣ}} = n_{\text{ΚΣ}} \cdot \hat{V}_{\text{ΚΣ}} = 18.9 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \cdot \frac{1000 \text{ mol}}{\text{kmol}} \cdot 22.4 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000} = 423 \text{ m}^3/\text{h}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΟΜΟΥ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

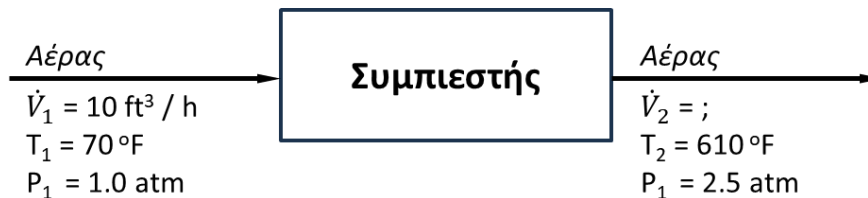
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3



10 ft³/h αέρα στους 70°F και 1.0 atm τροφοδοτούνται σε συμπιεστή όπου θερμαίνονται στους 610°F και συμπιέζονται στις 2.5 atm (οι πιέσεις είναι απόλυτες). Πόση είναι η ροή του αέρα στην έξοδο του συμπιεστή;



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 3



Είσοδος	=	Έξοδος
<i>(Φυσική διεργασία)</i>		
$P_1 \dot{V}_1 = \dot{n} R T_1$	(1)	$P_2 \dot{V}_2 = \dot{n} R T_2$
(2)		

$$\frac{(2)}{(1)} = \frac{P_2 \dot{V}_2}{P_1 \dot{V}_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (3)$$

Εναλλακτικά καθώς \dot{n} είναι σταθερό: $\dot{n} = \frac{P_1 \dot{V}_1}{R T_1} = \frac{P_2 \dot{V}_2}{R T_2}$ (4)

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \cdot \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{T_2}{T_1} = 10 \frac{\text{ft}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1.0 \text{ atm}}{2.5 \text{ atm}} \cdot \frac{\left(\frac{610-32}{1.8}\right) + 273 \text{ K}}{\left(\frac{70-32}{1.8}\right) + 273 \text{ K}} = \mathbf{8.1 \text{ ft}^3/\text{h}}$$

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

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

$$p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p \Rightarrow$$

$$p_i = y_i \cdot p$$

μοριακό κλάσμα

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

Νόμος του Amagat

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

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

$$V_i = \frac{n_i}{n} \cdot V \Rightarrow$$

$$V_i = y_i \cdot V$$

μοριακό κλάσμα

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

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4



Υγρή **ακετόνη** (C_3H_6O) τροφοδοτείται με ρυθμό **400 L/min** σε εξατμιστήρα, όπου εξατμίζεται σε ρεύμα αζώτου. Το αέριο που εξέρχεται από τον εξατμιστήρα αραιώνεται από ρεύμα αζώτου με παροχή **419 m³/min σε Κ.Σ.** Τα αέρια αυτά ακολούθως εισάγονται σε συμπιεστή, όπου συμπιέζονται σε **συνολική πίεση 6.30 atm** σε θερμοκρασία **325°C**. Η μερική πίεση της ακετόνης στο ρεύμα που εξέρχεται από τον συμπιεστή είναι **$p_{ac} = 501 \text{ mm Hg}$** . Η ατμοσφαιρική πίεση είναι 763mm Hg. Θεωρήστε ότι τα αέρια είναι ιδανικά.

- (α) Υπολογίστε τη μολαρική σύσταση στην έξοδο του συμπιεστή.
(β) Υπολογίστε την ογκομετρική παροχή εισόδου του αζώτου στον εξατμιστήρα, αν η σχετική (μανομετρική) πίεση και η θερμοκρασία του 475 mm Hg και 27°C αντίστοιχα (Πυκνότητα ακετόνης $\rho = 0.791 \text{ g/cm}^3$, $M_r = 58.08$)



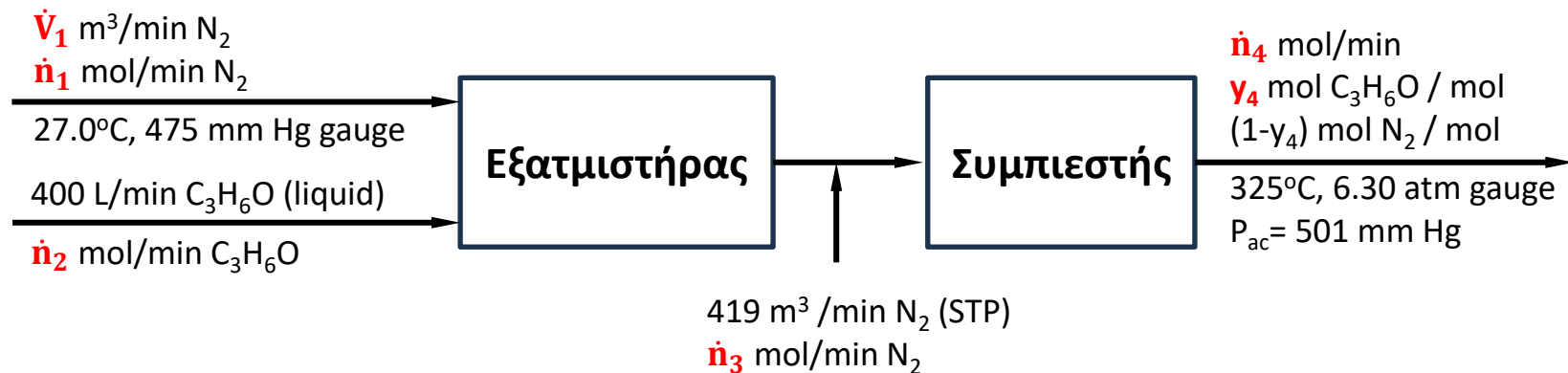
Hint:

- *Μήπως είναι καλό να φτιάξουμε ένα διάγραμμα ροής της διαδικασίας;*

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 1:

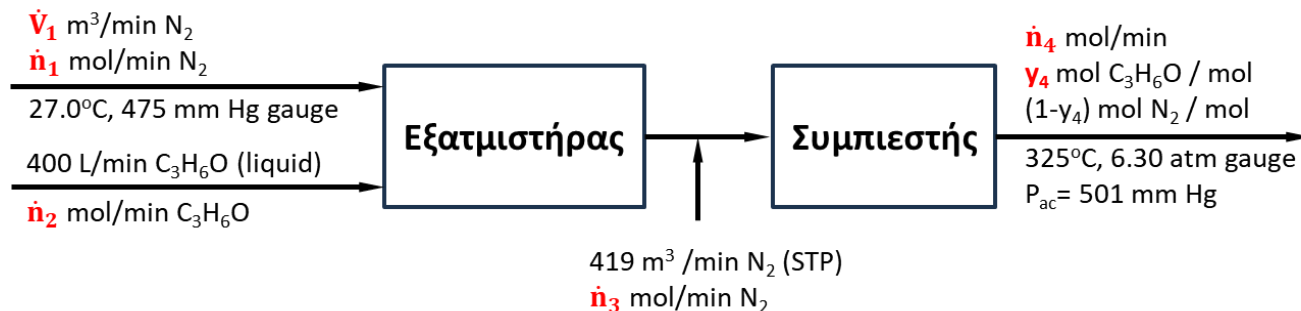
Διάγραμμα ροής



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 2:

«Πόσο άγνωστοι είμαστε....»



«Υπαρξιακό» ερώτημα 1:

Το \dot{V}_1 είναι τελικά άγνωστο; Απ.: Όχι καθώς υπολογίζεται όταν και αν υπολογίσουμε το \dot{n}_1

«Υπαρξιακό» ερώτημα 2.

Το \dot{n}_2 είναι και αυτό άγνωστο; Απ.: Ούτε και αυτό

$$\dot{V}_{\text{acetone IN}} = 400 \text{ L/min} = \frac{\dot{m}_{\text{acetone IN}}}{\rho_{\text{acetone}}} = \frac{\dot{n}_2 \cdot M_{\text{acetone}}}{\rho_{\text{acetone}}} \Rightarrow \dot{n}_2 = 400 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot 791 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{58.08 \text{ g}}$$
$$\Rightarrow \dot{n}_2 = 5450 \text{ mol/min C}_3\text{H}_6\text{O}$$

«Υπαρξιακό» ερώτημα 3.

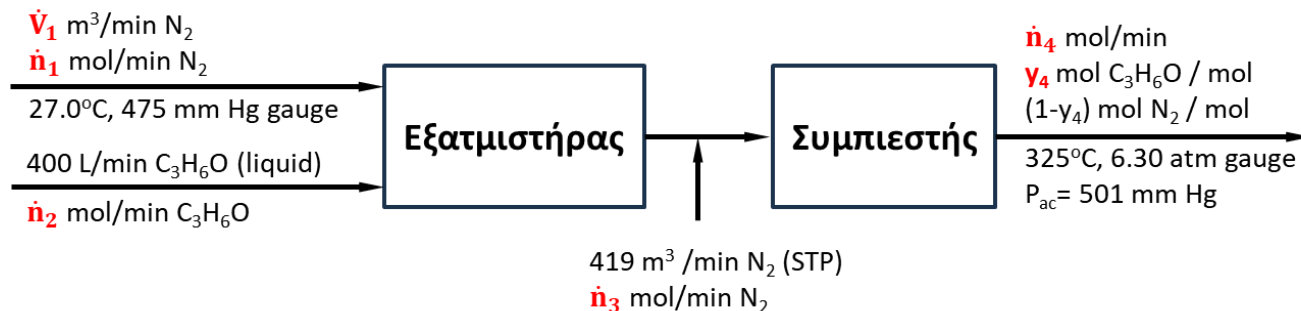
Το \dot{n}_3 είναι άγνωστο; Απ.: Ούτε και αυτό. (βλ. Κ.Σ. PV = nRT)

$$\dot{n}_3 = \frac{P_S \dot{V}_{N_2}}{R T_S} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 419000 \text{ L/min}}{0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 273 \text{ K}} = 18700 \text{ mol/min N}_2$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 2:

«Πόσο άγνωστοι είμαστε....»



«Υπαρξιακό» ερώτημα 4.

Το y_4 είναι άγνωστο;

Απ.: Υπολογίζεται από το νόμο Dalton (βλ. μερικές και ολικές πιέσεις)

Κατ' αρχάς πρέπει να μετατρέψουμε τις πιέσεις σε κοινές μονάδες. Είτε mm Hg σε atm ή το αντίστροφο!
(Από γνωστή ατάκα παλιά ελληνικής ταινίας «είμαστε μια ωραία ατμόσφαιρα!», ας τα κάνουμε σε atm)

Ρ_{απόλυτη πίεση} : $P = P_{\text{μανομ.}} + P_{\text{ατμοσφαιρική}}$

$$P_{\text{out}} = 6.30 \text{ atm} + 1 \text{ atm} = 7.30 \text{ atm}$$

Μερική πίεση ακετόνης:

$$P_{\text{ac}} = 501 \text{ mm Hg} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 0.659 \text{ atm}$$

Άρα καθώς $P_{\text{ac}} = y_4 P_{\text{out}}$

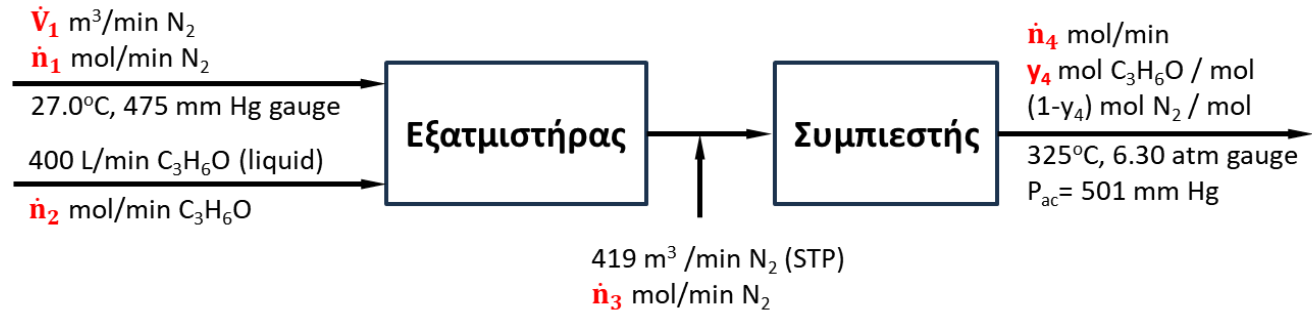
⇒

$$y_4 = \frac{0.659 \text{ atm}}{7.30 \text{ atm}} = 0.0903 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O} / \text{mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 3:

«Ας ισοζυγιστούμε....»



Ισοζύγιο Ακετόνης

$$\dot{n}_2 = y_4 \dot{n}_4 \quad \left. \begin{array}{l} \text{αλλά } \dot{n}_2 = 5450 \text{ mol/min C}_3\text{H}_6\text{O} \\ y_4 = 0.0903 \text{ mol C}_3\text{H}_6\text{O / mol} \end{array} \right\} \Rightarrow \dot{n}_4 = 60400 \text{ mol/min}$$

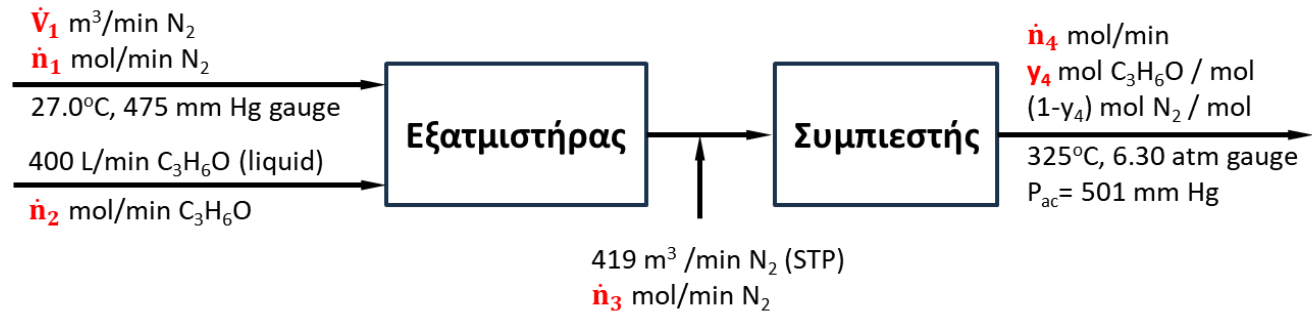
Συνολικό ισοζύγιο (σημ. καθώς δεν έχουμε αντίδραση, τα mol εισόδου = mol εξόδου)

$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 + \dot{n}_3 = \dot{n}_4 \Rightarrow \dot{n}_1 = 36200 \text{ mol/min N}_2$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 4:

«Ας τελειώνουμε....»



Ξεκινάμε από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων: $P_1 \dot{V}_1 = \dot{n}_1 R T_1$ (1)

- Την θερμοκρασία $T_1 = 27^\circ\text{C} = 273 + 27 = 300$ K την ξέρουμε
- Την ροή του N₂ την υπολογίσαμε πριν λίγο $\dot{n}_1 = 36200$ mol/min N₂
- Μένει να μετατρέψουμε την P_1 σε μονάδες ανάλογα τι θα επιλέξουμε για το R

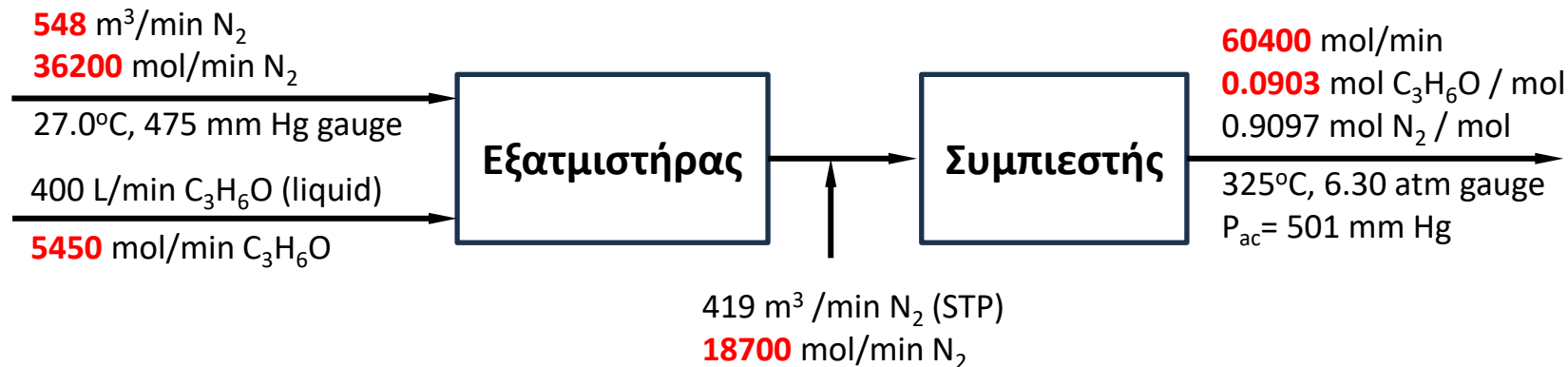
$$\begin{aligned}
 P_{\text{απόλυτη πίεση}} : P_1 &= P_{\text{μανομ.}} + P_{\text{ατμοσφαιρική}} = 475 \text{ mm Hg} + 760 \text{ mm Hg} = 1235 \text{ mm Hg} \\
 &= 1235 \text{ mm Hg} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}} = 1.625 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

$$(1) \Rightarrow \dot{V}_1 = \frac{\dot{n}_1 R T_1}{P_1} = \frac{36200 \text{ mol/min} \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 300 \text{ K}}{1.625 \text{ atm}} = 548413 \text{ L/min} = 548 \text{ m}^3 / \text{min}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 4

Βήμα 5:

Επιλυμένο διάγραμμα ροής





ΙΔΑΝΙΚΟ

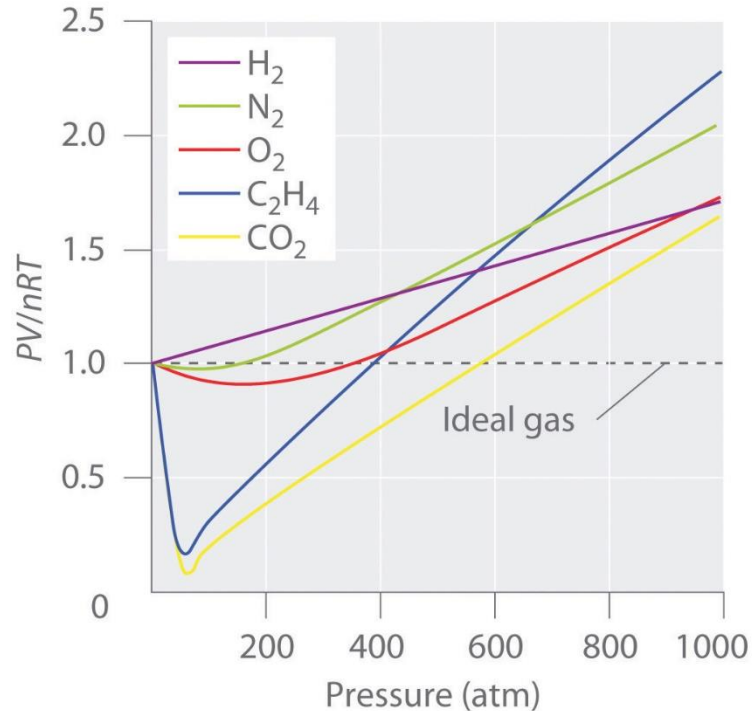


ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΟ

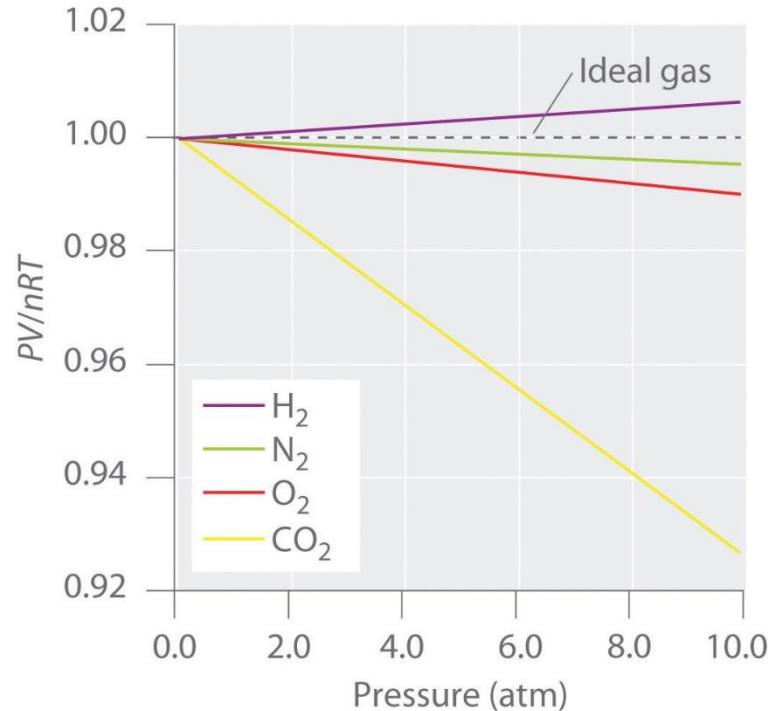
ΠΕΡΙ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΩΝ) ΑΕΡΙΩΝ

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ (ΜΗ ΙΔΑΝΙΚΑ) ΑΕΡΙΑ

Τα αέρια των οποίων οι ιδιότητες δεν μπορούν να περιγραφούν από το νόμο των ιδανικών αερίων.

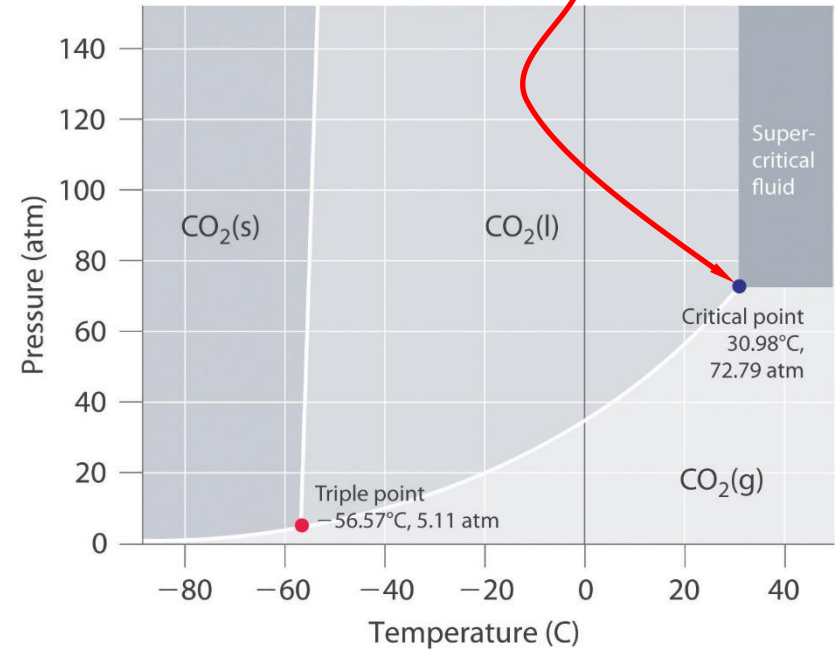
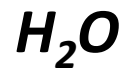
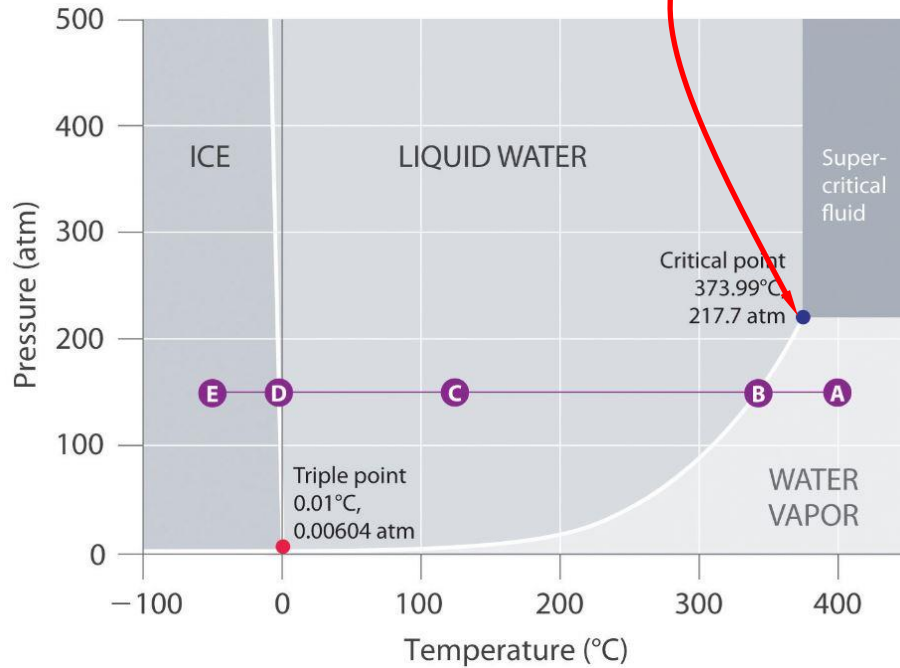


(a) PV/nRT at high pressures

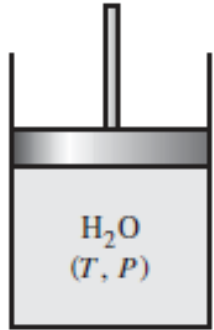


(b) PV/nRT at low pressures

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

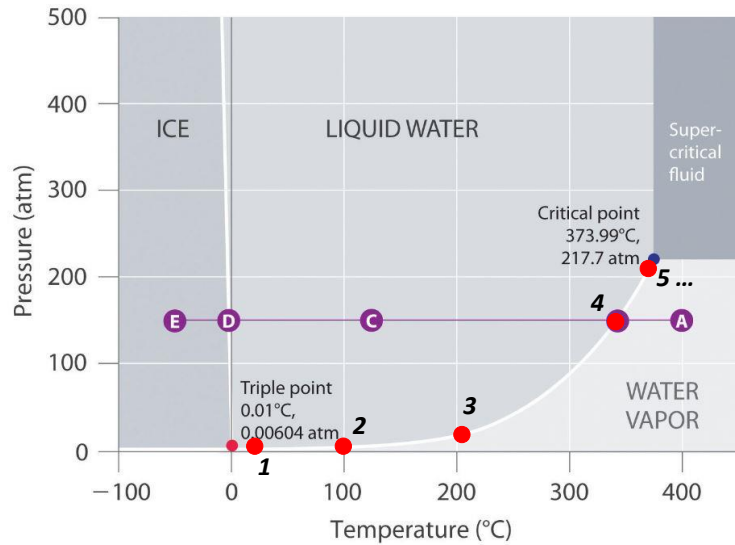


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



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

Run	$T(^{\circ}C)$	$P_{cond}(atm)$	$\rho_v(kg/m^3)$	$\rho_l(kg/m^3)$
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	<i>No condensation occurs!</i>		



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*)

- 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
(βλ. παράρτημα Z, Πίνακας Z1, σ.712-718, *Himmelblau & Riggs*, 8^η έκδοση)
πχ: CO₂, $P_c=72.9$ atm, $T_c=304.2$ K, $v_c=94$ cm³/mol

ΚΡΙΣΙΜΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

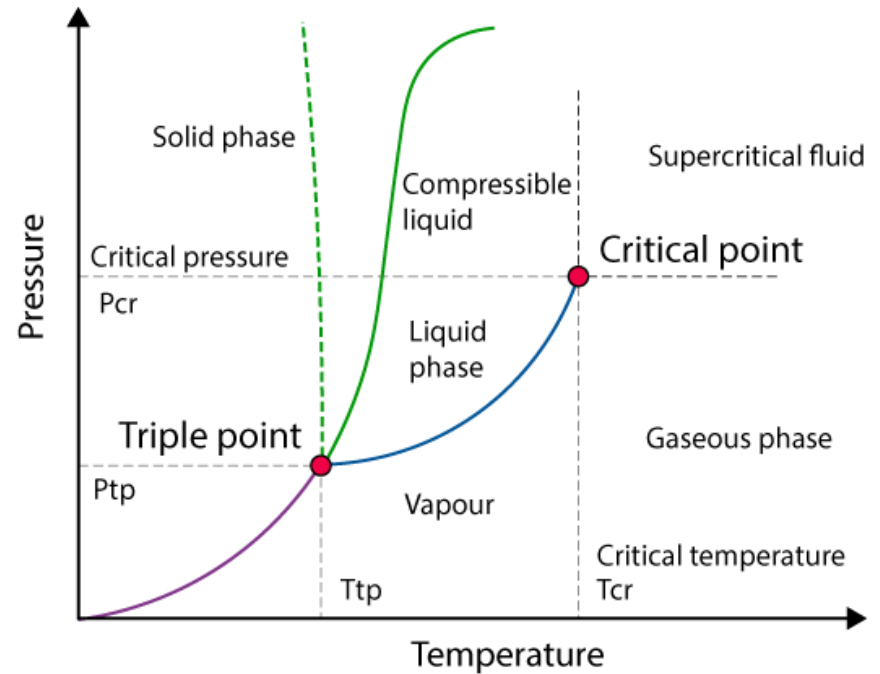
Table F.1 Physical Properties of Various Organic and Inorganic Substances* (Continued)

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 ^{758mm}		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 tetroxide	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

Αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων:

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

Ανηγμένη θερμοκρασία (T_r)

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

Ανηγμένη πίεση (P_r)

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

Ανηγμένος γραμμοριακός όγκος (\hat{V}_r)

$$\hat{V}_r = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c}$$

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

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 συμπίεστούτητας**

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

$$P V = z n R T$$

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

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

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



ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Παραδείγματα
καταστατικών
εξισώσεων
(για 1 g mol)

Πίνακας σ.304,
Himmelblau &
Riggs, 8^η
έκδοση

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)

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

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

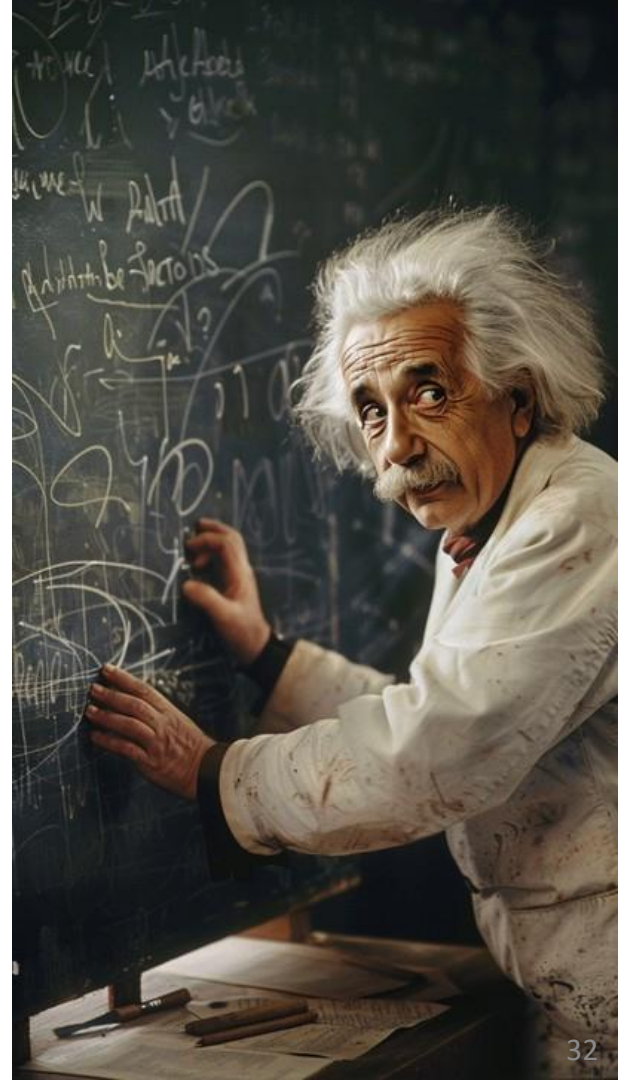
$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

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)

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



Εξίσωση Virial

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

$C=0$ (μη πολικά μόρια $H_2, O_2 \dots$)

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

ω συντελεστής εκκεντρότητας

Van der Waals (κυβικές εξισώσεις)

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

Soave – Redlich – Kwong (SRK) (κυβικές εξισώσεις εμπειρικές) (ακρίβεια 1-2%)

$$P = \frac{R T}{\hat{V} - b} - \frac{a \alpha}{\hat{V}^2}$$

όπου $a = \frac{0.42747 R^2 T_c^2}{P_c}$, $b = 0.08664 \frac{R T_c}{P_c}$,

$m = 0.48508 + 1.55171 \omega - 0.151 \omega^2$, $T_r = T/T_c$, $\alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$

ΠΙΝΑΚΑΣ 5.7
Σταθερές van der Waals για
ορισμένα αέρια

Αέριο	<i>a</i>	<i>b</i>
	L ² · atm/mol ²	L/mol
Αιθάνιο, C ₂ H ₆	5,570	0,06499
Αιθανόλη, C ₂ H ₅ 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 ₂ O	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.)

ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

$$P V = z n R T \quad (1)$$

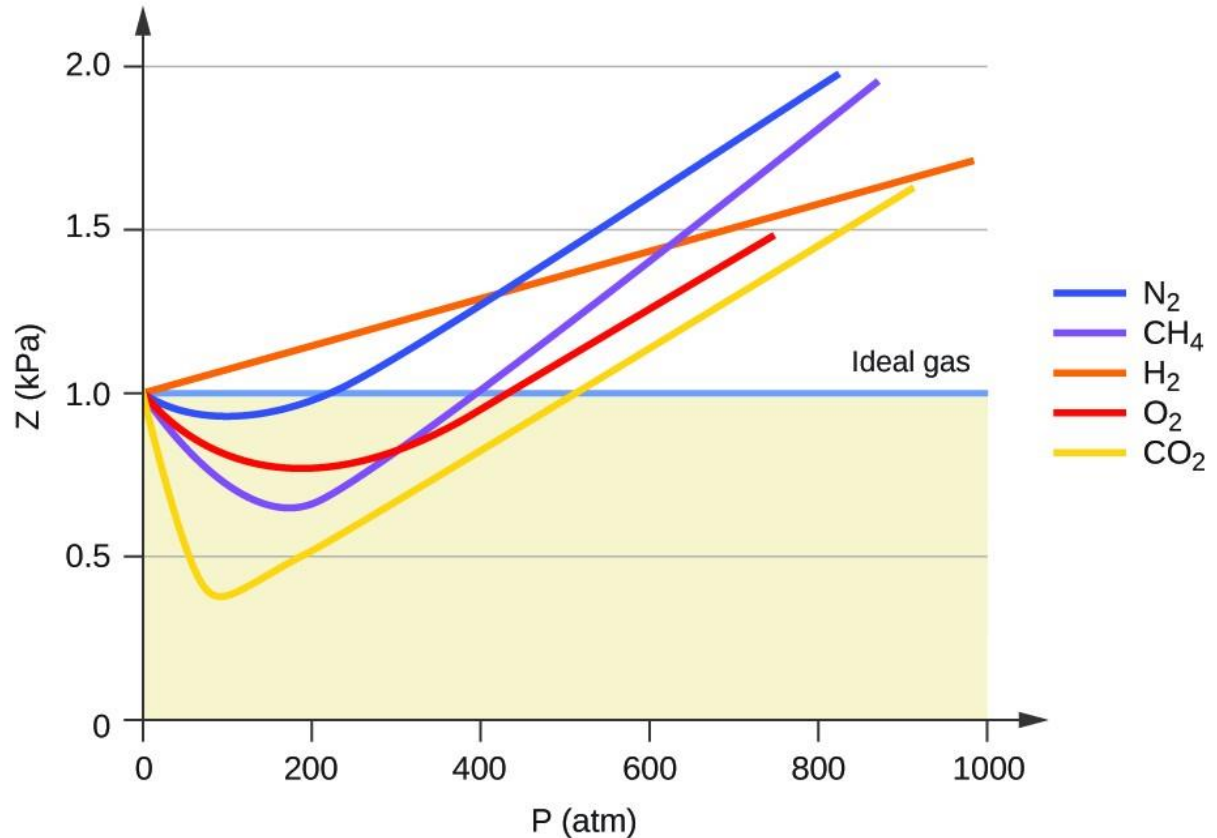
$$P \dot{V} = z \dot{n} R T \quad (2)$$

$$P \hat{V} = z R T \quad (3)$$

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

Αν $z=1$ Ιδανικό αέριο

Αν $z \neq 1$ πραγματικό αέριο



ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

$$P V = z n R T \quad (1)$$

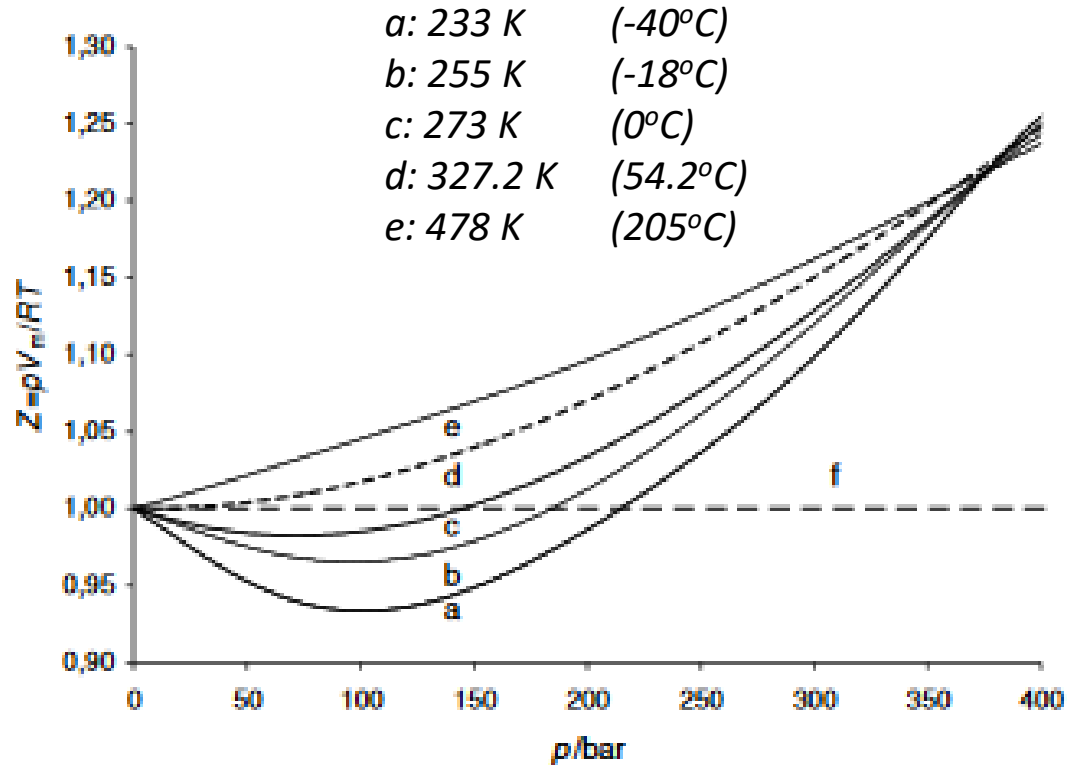
$$P \dot{V} = z \dot{n} R T \quad (2)$$

$$P \hat{V} = z R T \quad (3)$$

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

Αν $z=1$ Ιδανικό αέριο

Αν $z \neq 1$ πραγματικό αέριο



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 συμπίεσότητας**

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

- Βρίσκω από πίνακες T_c , P_c

- Υπολογίζονται:

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

Ανηγμένη πίεση: $P_r = \frac{P}{P_c}$

Αδιάστατος ιδανικός ανηγμένος όγκος: $\hat{V}_r^{ideal} = \frac{\hat{V}}{\hat{V}_c^{ideal}}$

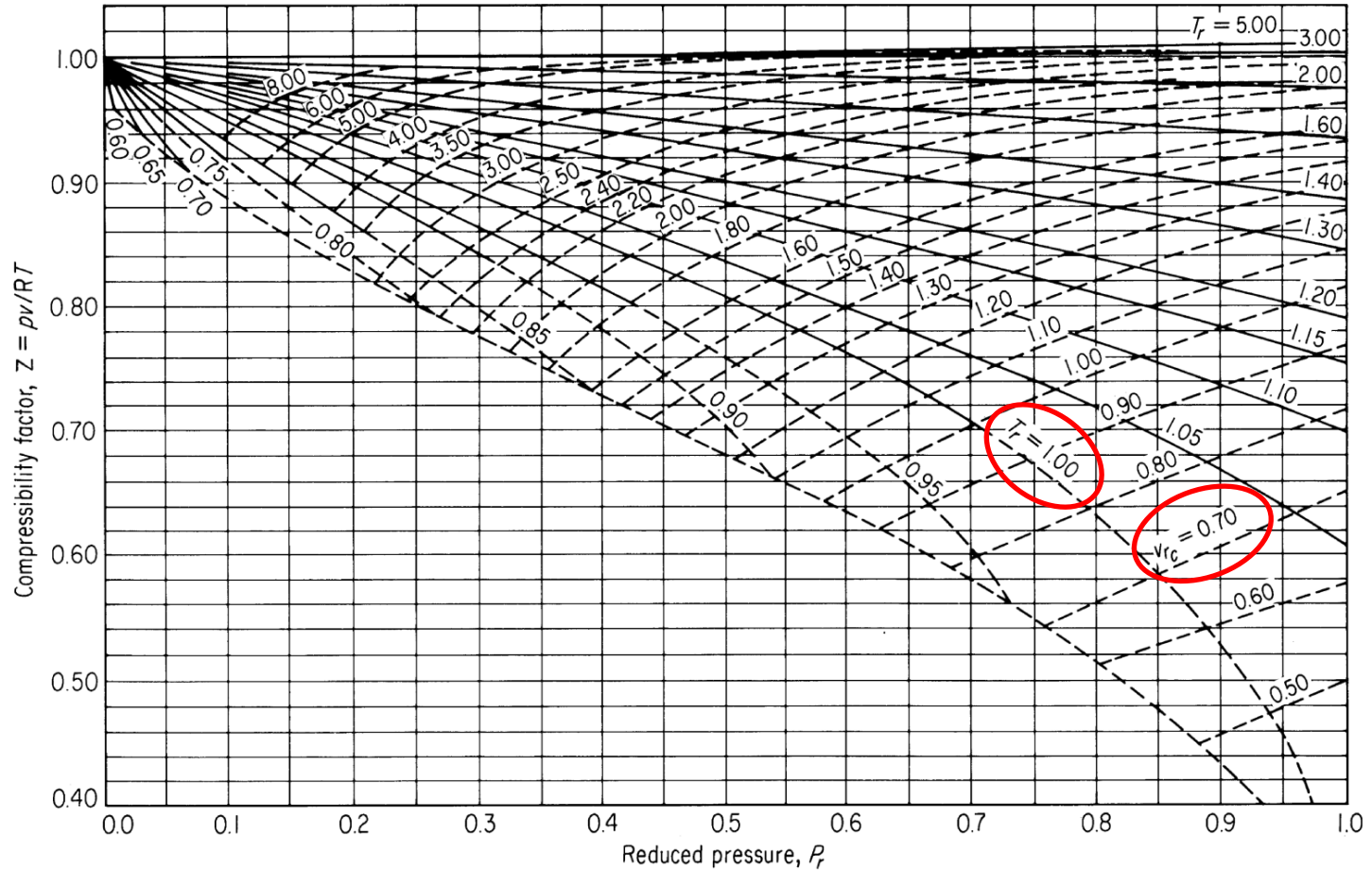
Όπου ιδανικός κρίσιμος ειδικός όγκος: $\hat{V}_c^{ideal} = \frac{RT_c}{P_c}$

$$\hat{V}_r^{ideal} = \frac{P_c \hat{V}}{R T_c}$$

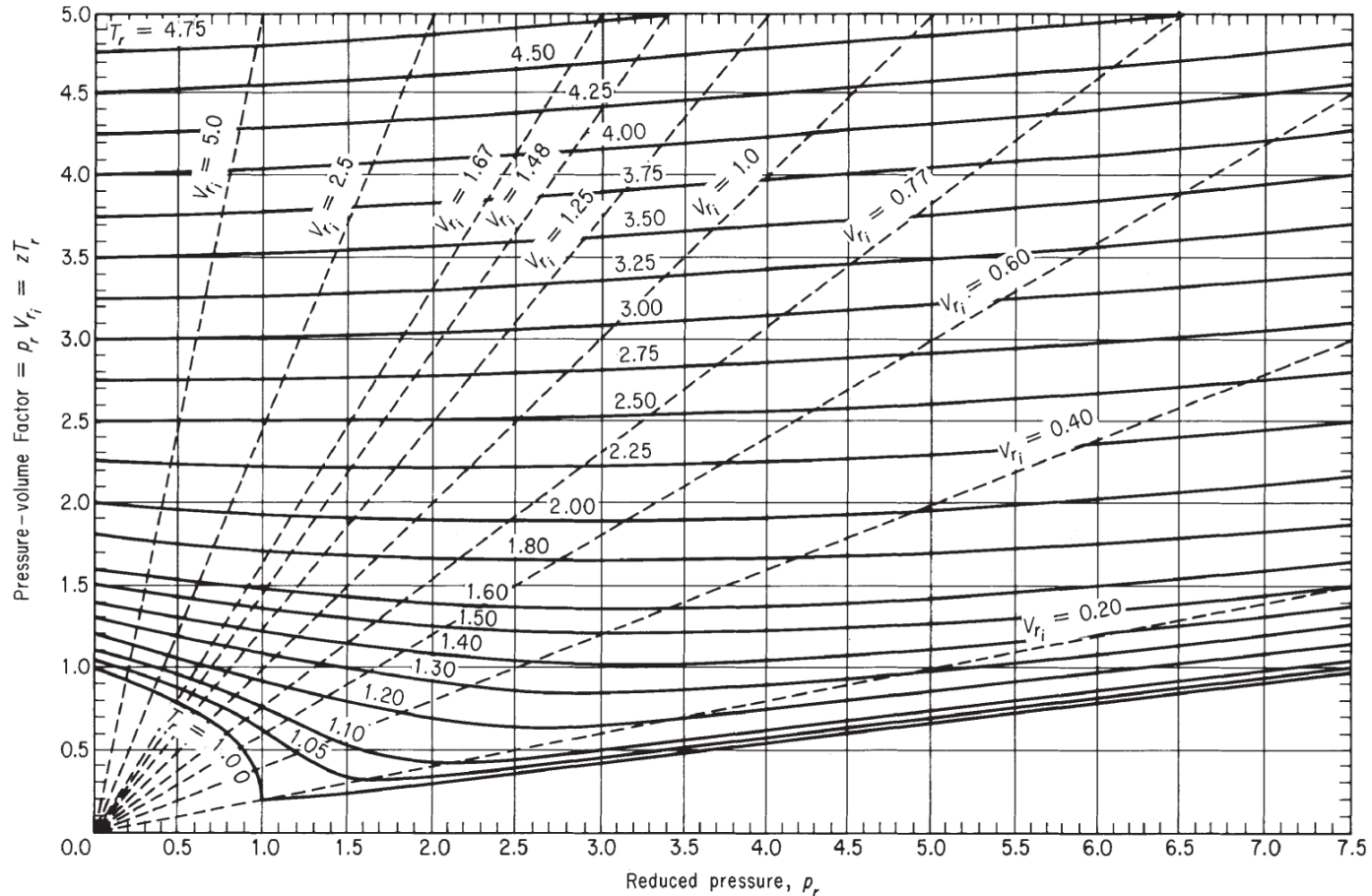
Από τα γενικευμένα διαγράμματα συμπίεσότητας **βρίσκω το z** και αντικαθιστώ στην $P \hat{V} = z R T$

Σημ.: Αν έχουμε H_2 ή He , υπολογίζονται ψευδοκρίσιμες σταθερές (διορθώσεις Newton)
 $T_c^* = T_c + 8 K$ και $P_c^* = P_c + 8 atm$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (χαμηλές πιέσεις)

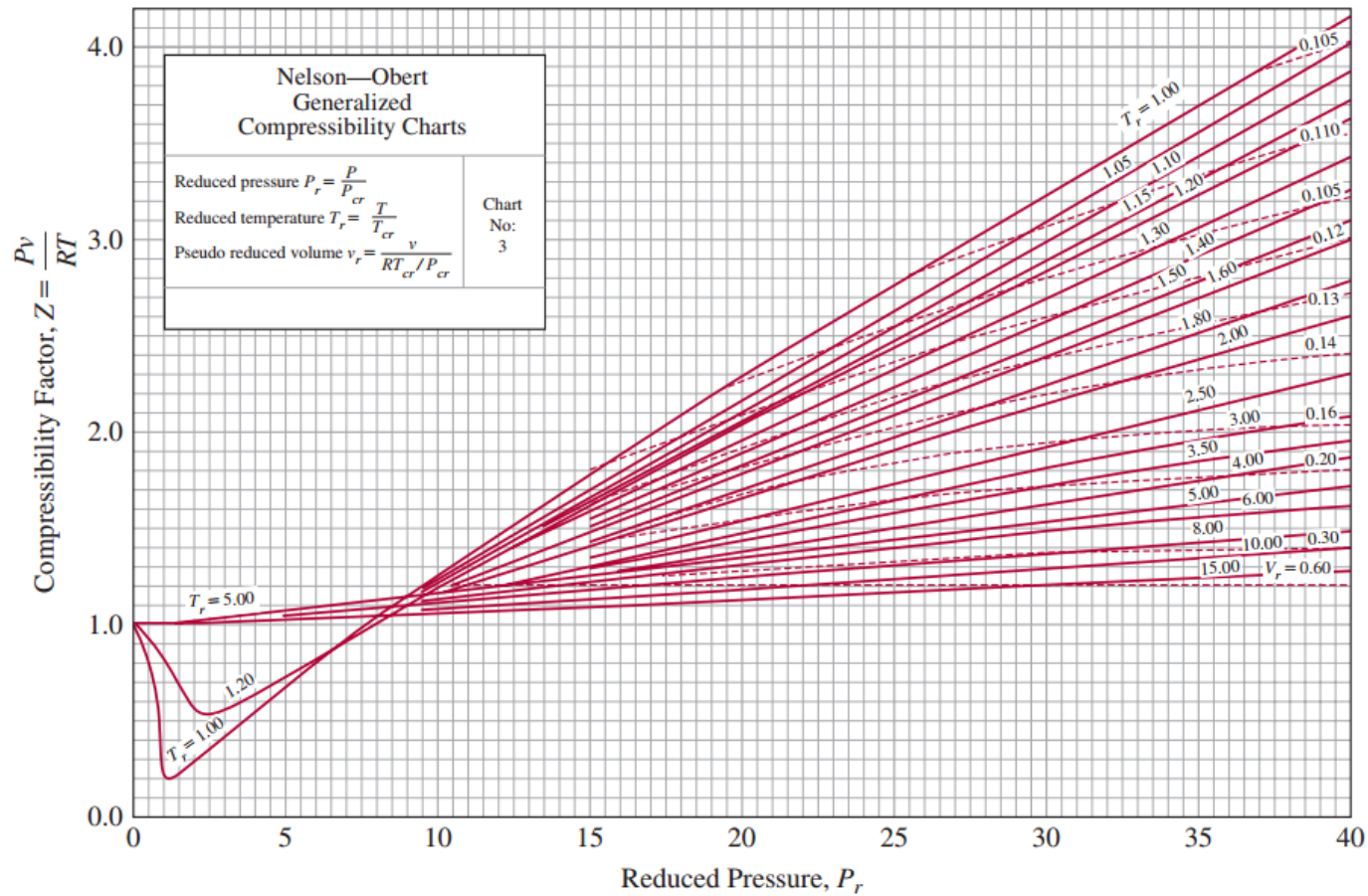


ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (μέσες πιέσεις)



ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (υψηλές πιέσεις)

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ 5-7



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).

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

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

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

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

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

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 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).

$$P \dot{V} = z \dot{n} R T \quad (1) \quad \text{Πρέπει, επομένως, να υπολογιστεί το } z \text{ και από την σχέση (1) με γνωστά, πλέον, τα υπόλοιπα } (P, \dot{V}, z, T) \text{ να υπολογιστεί το } \dot{n}$$

1^{ος} τρόπος

Βήμα 1: Από πίνακες βρίσκουμε $T_c = 190.70 \text{ K}$ και $P_c = 45.8 \text{ atm}$

Βήμα 2: Υπολογίζουμε $T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{300 \text{ K}}{190.7 \text{ K}} = \mathbf{1.57}$ και $P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{40.0 \text{ atm}}{45.8 \text{ atm}} = \mathbf{0.87}$

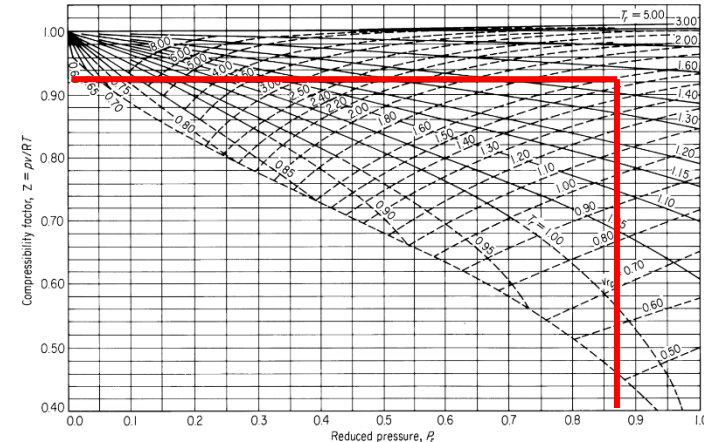
Βήμα 3: Από διαγράμματα (βιβλία, εγχειρίδια, ή διαδίκτυο) βρίσκουμε $z = \mathbf{0.934}$

Βήμα 4: $P \dot{V} = z \dot{n} R T \Rightarrow \dot{n} = \frac{P \dot{V}}{z R T} \Rightarrow$

$$\dot{n} = \frac{40 \text{ atm} \cdot 50 \text{ m}^3/\text{h}}{0.934 \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 300 \text{ K}} \left| \frac{1000 \text{ L}}{\text{m}^3} \right. = \mathbf{87000 \text{ mol/h}}$$

Βήμα 5: $\dot{n} = \frac{\dot{m}}{M_r} \Rightarrow \dot{m} = 87000 \text{ mol/h} \cdot 16 \text{ g/mol} \Rightarrow$

$$\dot{m} = 1392000 \text{ g/h} = \mathbf{1392 \text{ kg/h}}$$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 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).

$$P \dot{V} = z \dot{n} R T \quad (1)$$

Πρέπει, επομένως, να υπολογιστεί το z και από την σχέση (1) με γνωστά, πλέον, τα υπόλοιπα (P, \dot{V}, z, T) να υπολογιστεί το \dot{n}

2^{ος} τρόπος (χωρίς δηλ. υπολογισμό T_r, P_r και χρήση γενικευμένων διαγραμμάτων

Από το **Perry's Chemical Engineering Handbook**

TABLE 3-172 Compressibility Factors of Methane (R50)*

Temperature, K	Pressure, bar											
	1	5	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500
150	0.9854	0.9225	0.8275	0.0714	0.1411	0.2093	0.2763	0.3423	0.6599	0.9623	1.2537	1.5363
200	0.9936	0.9676	0.9339	0.8599	0.6784	0.3559	0.3172	0.3618	0.6141	0.8568	1.0887	1.3122
250	0.9965	0.9838	0.9680	0.9352	0.8582	0.8020	0.7386	0.6854	0.6899	0.8554	1.0359	1.2155
300	0.9983	0.9915	0.9830	0.9667	0.9343	0.9047	0.8783	0.8556	0.8280	0.9154	1.0432	1.1829
350	0.9991	0.9954	0.9911	0.9825	0.9662	0.9520	0.9401	0.9306	0.9227	0.9800	1.0723	1.1804
400	0.9995	0.9977	0.9953	0.9912	0.9835	0.9772	0.9726	0.9696	0.9779	1.0245	1.0986	1.1859
450	0.9997	0.9989	0.9979	0.9963	0.9935	0.9917	0.9911	0.9916	1.0098	1.0528	1.1152	1.1899
500	0.9999	0.9997	0.9995	0.9995	0.9996	1.0005	1.0022	1.0048	1.0285	1.0699	1.1248	1.1899
600	1.0000	1.0009	1.0020	1.0039	1.0081	1.0125	1.0171	1.0217	1.0540	1.0969	1.1470	1.2019
800	1.0003	1.0017	1.0034	1.0068	1.0130	1.0197	1.0263	1.0330	1.0678	1.1068	1.1496	1.1951
1000	1.0004	1.0014	1.0035	1.0071	1.0141	1.0207	1.0274	1.0342	1.0678	1.1033	1.1400	1.1790

*Calculated from PVT values tabulated in Goodwin, NBS Tech. Note 653, 1974, for temperatures up to 500 K, and from PVT values tabulated in Zhuravlev, *Thermophysical Properties of Gaseous and Liquid Methane*, Standartov, Moscow, 1969, and NBS-NSF transl. TT 70-50097, 1970.

Τα υπόλοιπα βήματα (4) υπολογισμός \dot{n} και (5) υπολογισμός \dot{m} είναι τα ίδια.

Σημ. Ο Πίνακας 3-172 είναι σε bar, άρα χρειάζεται μετατροπή $40 \text{ atm} = 40.52 \text{ bar}$ και στη συνέχεια εκτίμηση με γραμμική παρεμβολή

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 6

Υπολογίστε τον όγκο δεξαμενής, όπου θα αποθηκευτούν 35.0 kmol H₂ σε θερμοκρασία -190°C και απόλυτη πίεση 300 atm.

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

1. T_c = 33.3 K, και P_c = 12.8 atm. Όμως προσοχή, διόρθωση Newton για H₂, N₂ ⇔
T_c = 33.3 + 8 = 41.3 K και P_c = 12.8 + 8 = 20.8 atm

2. T_r = $\frac{T}{T_c} = \frac{-190+273 \text{ K}}{41.3 \text{ K}} = 2.01$ και P_r = $\frac{P}{P_c} = \frac{300 \text{ atm}}{20.8 \text{ atm}} = 14.4$

3. Από διαγράμματα (compressibility charts) βρίσκουμε z = 1.35

4. **V** = $\frac{z n R T}{P} = \frac{1.35 \cdot 35 \times 10^3 \text{ mol} \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot (-190+273) \text{ K}}{300 \text{ atm}} = \mathbf{1072 \text{ L}}$

Σχόλιο: Απόκλιση από ιδανικά αέρια: $\frac{1-z}{z} = -0.26$ ήτοι -26% (θα έβγαινε 26% μικρότερος όγκος)

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 7

100 mol N₂ 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 συμπίεστικότητας 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 $z = 1.77$

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

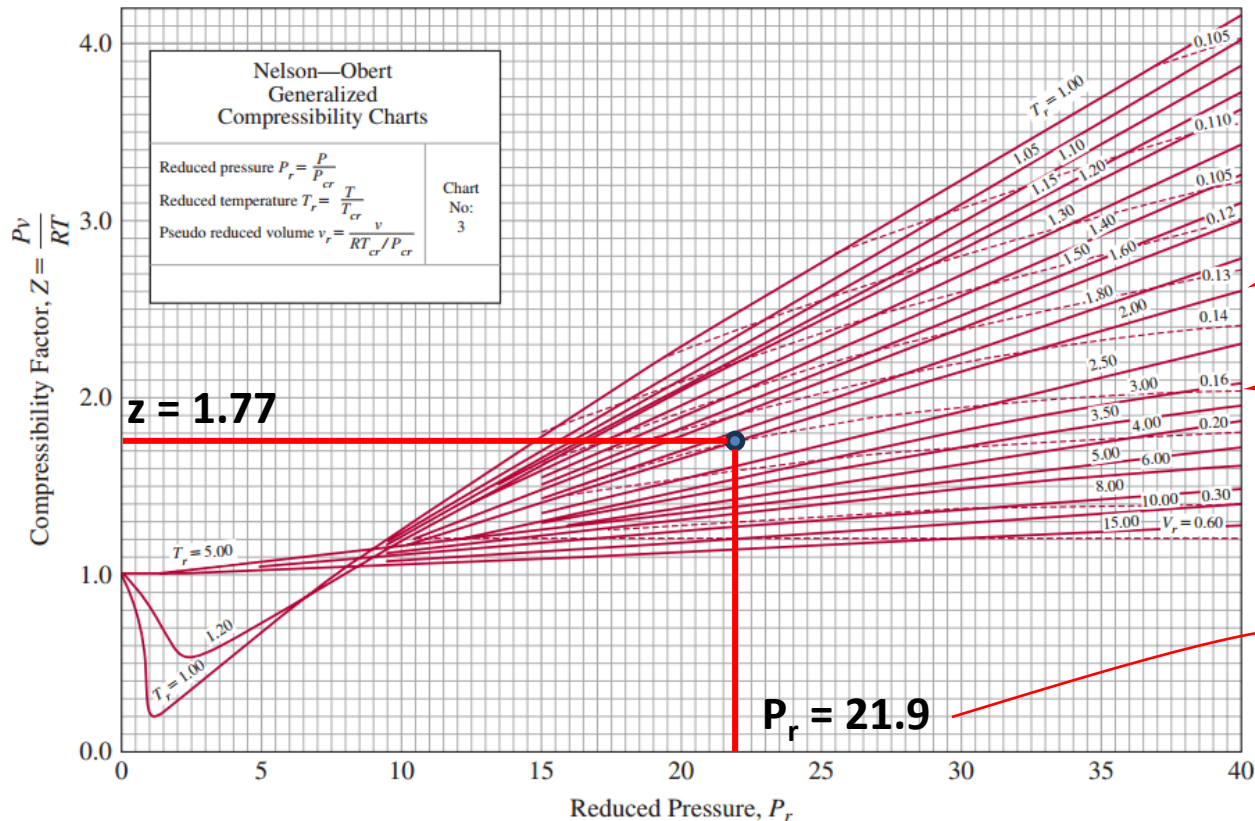
Αν ήταν ιδανικό αέριο (ήτοι $z = 1$) τότε $P = 414 \text{ atm}$

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 $-20.6^\circ C$ περιέχονται σε δεξαμενή 5.00 L. Ποια είναι η πίεση στη δεξαμενή

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



$T_r = 2.00$

$\hat{V}_r^{ideal} = 0.16$

$P_r = 21.9$

Αφού βρήκαμε το $P_r = \frac{P}{P_c}$
 τότε μπορούμε εναλλακτικά
 να υπολογίσουμε απευθείας
 το $P = P_r \cdot P_c = 21.9 \cdot 33.5 =$
 733 atm

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_{cG} και T_{cA} , T_{cB} , T_{cG} αντίστοιχα.

Ισχύει:

$$P_c' = y_A P_{cA} + y_B P_{cB} + y_G P_{cG}$$
$$T_c' = y_A T_{cA} + y_B T_{cB} + y_G T_{cG}$$

Εφαρμόζεται κανονικά η μεθοδολογία με το γενικευμένο συντελεστή συμπιεστότητας και υπολογίζεται ο συντελεστής συμπιεστότητας του μίγματος z_m .

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΑΕΡΙΩΝ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ 8-10



8. Μίγμα 75.0% H_2 και 25.0% 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).
 $z=1.86, 0.0387 \text{ L/mol}$
Τι δεξαμενή απαιτείται για αποθήκευση 500 kmol μίγματος; **19.4 m^3**
9. Αέριο μίγμα έχει σύσταση (σε mol) C_2H_4 57.0%, Ar 40.0%, He 3.0%, 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.
 $z=0.70, 0.143 \text{ L/mol}$
10. Είστε υπεύθυνος μονάδας εμφιάλωσης αερίων και θα εμφιαλώσετε 8.5 m^3 μίγματος (σε mol) 60.0% αιθυλένιο (C_2H_4) και 40.0% αργό (Ar) πίεσης 100 atm και θερμοκρασίας $150^\circ C$. Πόσες φιάλες χωρητικότητας 30 kg απαιτούνται;
 $z=0.95, 29 \text{ φιάλες}$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΧΡΗΣΗΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ 11-12



11. Πόσα kg CO₂ μπορούν να τοποθετηθούν σε φιάλη 25 L με θερμοκρασία 25°C και σε απόλυτη πίεση 200 kPa. $M_r=44$
0.0879Kg
12. 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, 2.111 MPa

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8

Μίγμα 75.0% H₂ και 25.0% N₂ (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας -70°C. Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay)

1. Βρίσκουμε τις κρίσιμες T_c, P_c των συστατικών του μίγματος

$$\begin{array}{ll} \text{H}_2 : & T_{c, \text{H}_2} = 33 \text{ K} & P_{c, \text{H}_2} = 12.8 \text{ atm} \\ & T_{c, \text{H}_2}^* = 33 + 8 = 41 \text{ K} & P_{c, \text{H}_2}^* = 12.8 + 8 = 20.8 \text{ atm} \quad [\text{Διόρθωση Newton}] \\ \text{N}_2 : & T_{c, \text{N}_2} = 126.2 \text{ K} & P_{c, \text{N}_2} = 33.5 \text{ atm} \end{array}$$

2. Υπολογίζουμε τις ψευδοκρίσιμες συνθήκες του μίγματος (για y_{H2} = 0.75 και y_{N2} = 0.25)

$$T'_c = y_{\text{H}_2} \cdot T_{c, \text{H}_2}^* + y_{\text{N}_2} \cdot T_{c, \text{N}_2} = 0.75 \cdot 41 + 0.25 \cdot 126.2 = 62.3 \text{ K}$$

$$P'_c = y_{\text{H}_2} \cdot P_{c, \text{H}_2}^* + y_{\text{N}_2} \cdot P_{c, \text{N}_2} = 0.75 \cdot 20.8 + 0.25 \cdot 33.5 = 24.0 \text{ atm}$$

3. Βρίσκω ψευδοανηγμένες T_r', P_r' μίγματος

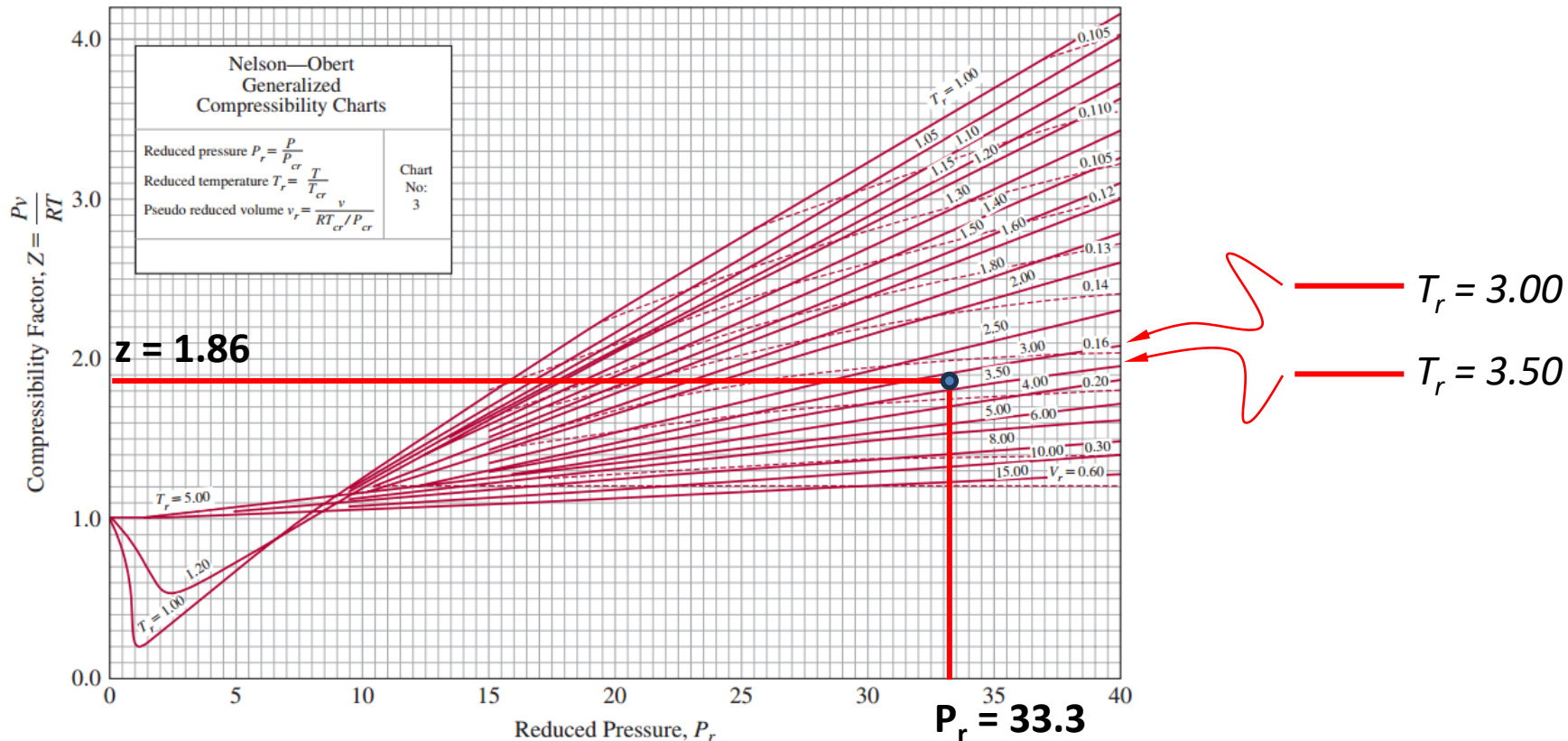
$$T'_r = \frac{T}{T'_c} = \frac{-70 + 273 \text{ K}}{62.3 \text{ K}} = 3.26$$

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

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8

Μίγμα 75.0% H₂ και 25.0% N₂ (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας -70°C. Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay)

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 8

Μίγμα 75.0% H₂ και 25.0% N₂ (σε mol) βρίσκονται σε δεξαμενή και σε συνθήκες πίεσης 800 atm και θερμοκρασίας -70°C. Υπολογίστε τον γραμμομοριακό όγκο (L/mol) του μίγματος (μέθοδος Kay)

4. Από διάγραμμα (υψηλών πιέσεων) $\Rightarrow z_m (T_r' = 3.26 \text{ και } P_r' = 33.3) = 1.86$

5. Γενική καταστατική εξίσωση:

$$P \hat{V} = z_m R T \quad \Rightarrow$$

$$\hat{V} = \frac{z_m R T}{P} = \frac{1.86 \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot (-70+273) \text{ K}}{800 \text{ atm}} = \mathbf{0.0387 \text{ L/mol}}$$

Τι δεξαμενή απαιτείται για αποθήκευση 500 kmol μίγματος;

6. $V = n \hat{V} = 0.0387 \text{ L/mol} \cdot 500 \times 10^3 \text{ mol} = \mathbf{19.35 \text{ m}^3}$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 11

Πόσα kg CO₂ μπορούν να τοποθετηθούν σε φιάλη 25 L με θερμοκρασία 25°C και σε απόλυτη πίεση 200 kPa. M_r=44

1. Βρίσκουμε τις κρίσιμες P_c και T_c του CO₂

$$P_c = 7385 \text{ kPa} \quad T_c = 304.2 \text{ K}$$

2. Βρίσκω τις ανηγμένες τιμές

$$P_r = \frac{200 \text{ kPa}}{7385 \text{ kPa}} = 0.0271$$

$$T_r = \frac{(25+273) \text{ K}}{304.2 \text{ K}} = 0.98$$

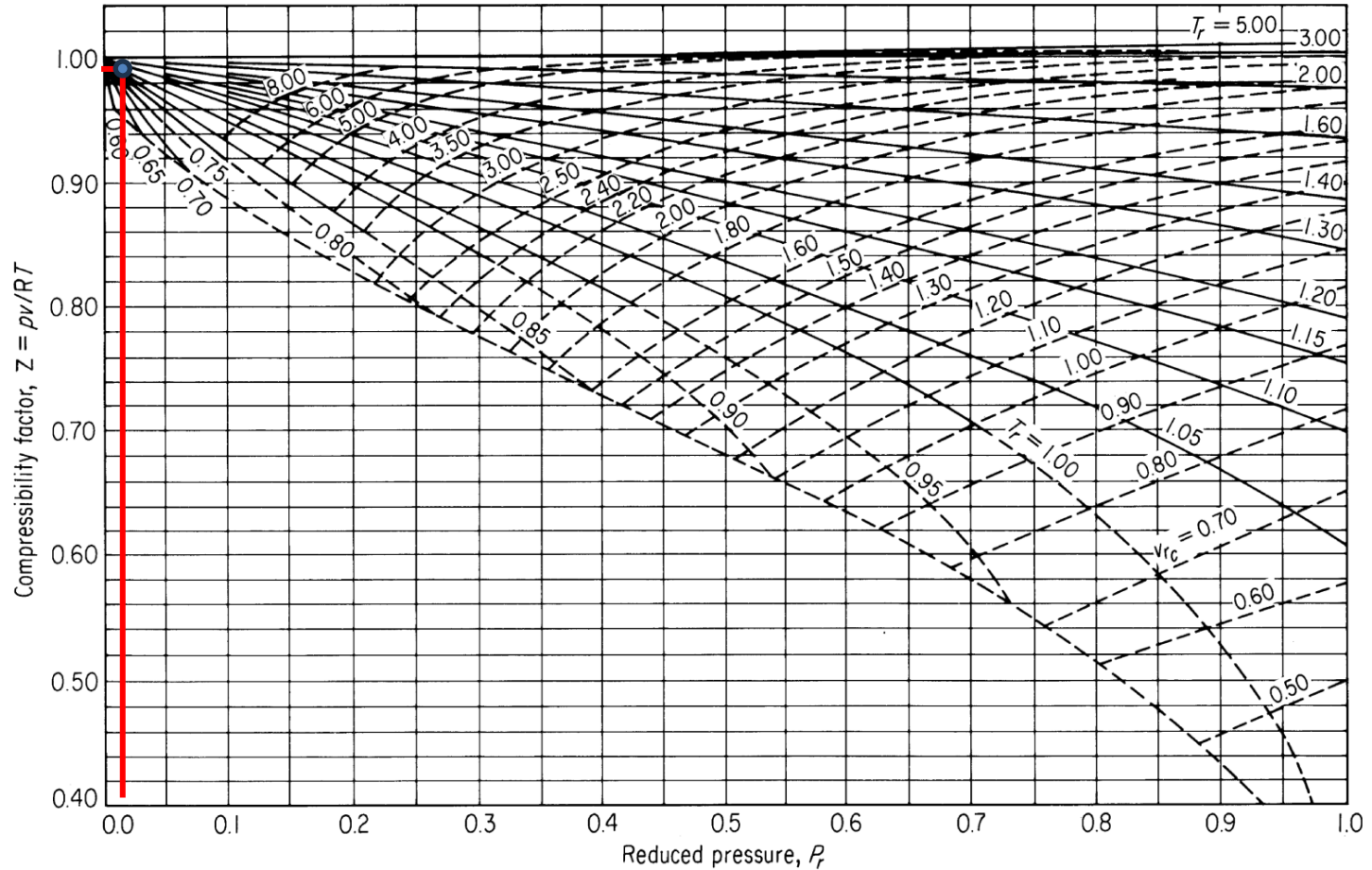
3. Από το διάγραμμα (χαμηλών πιέσεων) βρίσκουμε $z \approx 0.99$ (βλ. επόμενη σελίδα)

4. $P V = z n R T$

$$\Rightarrow n = \frac{P V}{z R T} = \frac{200 \text{ kPa} \left| \frac{1 \text{ atm}}{101.3 \text{ kPa}} \right. \cdot 25 \text{ L}}{0.99 \cdot 0.08206 \text{ L atm} / \text{mol K} \cdot (25+273) \text{ K}} = 2.04 \text{ gmol}$$

$$m = n \cdot M_r = 2.04 \text{ gmol} \cdot 44 \text{ g/gmol} = 87.9 \text{ g} = \mathbf{0.0879 \text{ kg}}$$

ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΑΕΡΙΑ – ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ (χαμηλές πιέσεις)



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

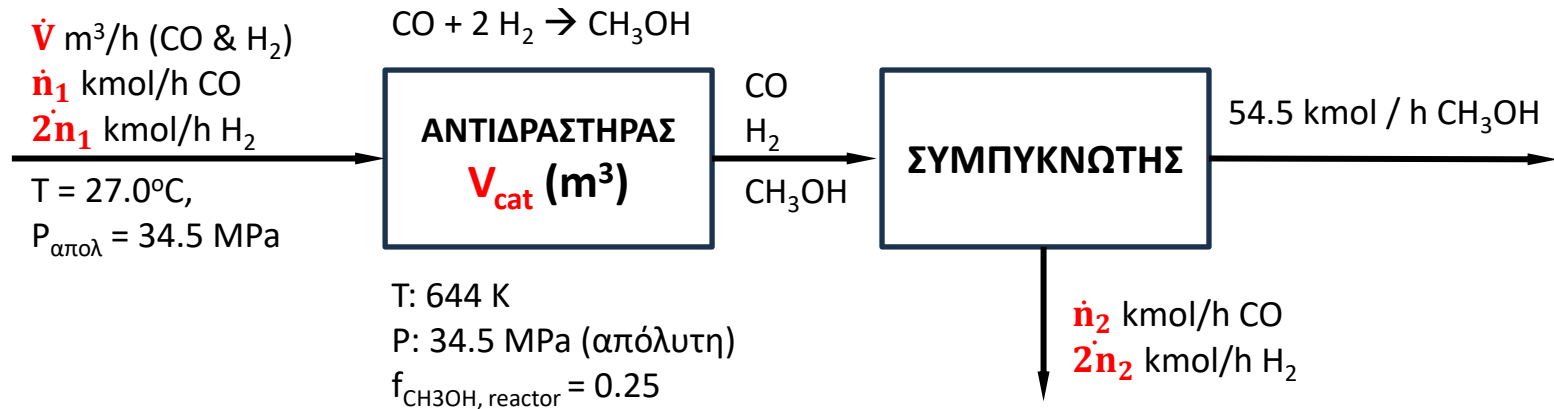


Μεθανόλη παράγεται από αντίδραση CO και H₂ στους 644 K με χρήση καταλύτη ZnO-Cr₂O₃. Μίγμα H₂/CO = 2/1 τροφοδοτείται σε καταλυτική κλίνη στους 644 K και σε απόλυτη πίεση 34.5 MPa, όπου επιτυγχάνεται μετατροπή 25% (απλό πέρασμα). Ο λόγος της ογκομετρικής παροχής της τροφοδοσίας προς τον όγκο του καταλύτη είναι 25000 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 τη φρέσκια (νέα) ογκομετρική παροχή του μίγματος H₂/CO στον αντιδραστήρα, υποθέτοντας ότι όλη η μεθανόλη που παράγεται παραλαμβάνεται από τον συμπυκνωτή.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

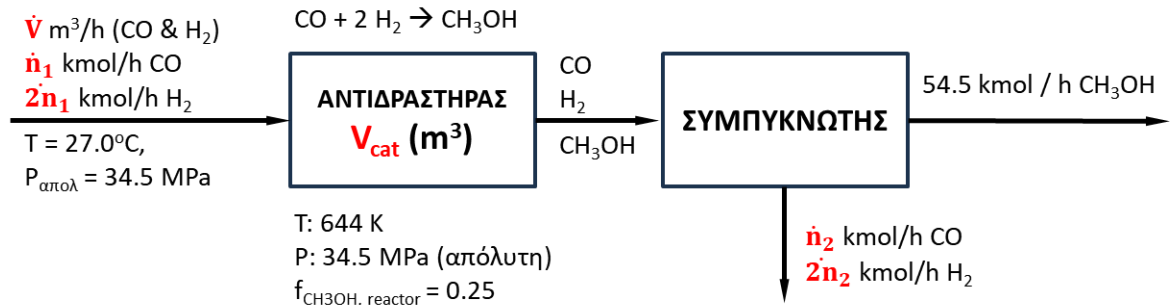


$$\frac{\dot{V}}{V_{\text{cat}}} = 25000 \frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{m}^3 \text{ cat}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

Βήμα 1:

Αξιοποίηση του f



$$1. \quad f_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_1 - \dot{n}_2}{\dot{n}_1} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{ παρ} \cdot \frac{1 \text{ kmol/h CO}}{1 \text{ kmol/h CH}_3\text{OH}}}{\dot{n}_1} = 0.25 \Rightarrow \quad \dot{n}_1 = \frac{54.5 \text{ kmol/h}}{f_{\text{CO}}} = 218 \text{ kmol/h CO}$$

$$2. \quad \text{Παροχή H}_2 : \quad \dot{n}_{\text{H}_2} = 2 \dot{n}_1 = 436 \text{ kmol/h}$$

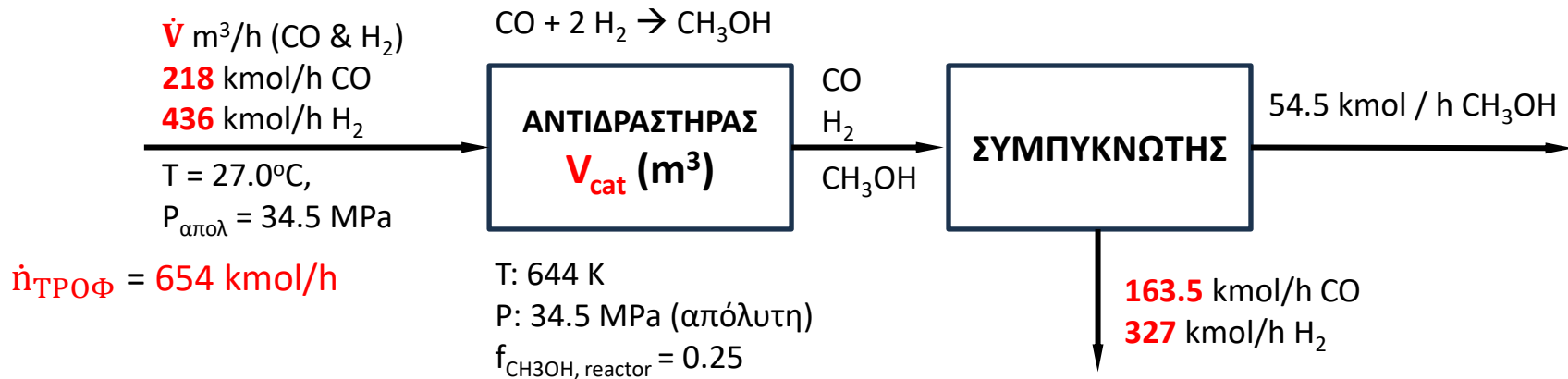
$$3. \quad \text{Παροχή CO}_{\text{ΕΞΟΔΟΥ}} : \quad \dot{n}_2 = (1 - f) \cdot \dot{n}_1 = 0.75 \cdot 218 = 163.5 \text{ kmol/h CO}$$

$$4. \quad \text{Παροχή H}_2_{\text{ΕΞΟΔΟΥ}} : \quad 2 \dot{n}_2 = 327 \text{ kmol/h H}_2$$

$$5. \quad \text{Σύνολο (φρέσκιας) τροφοδοσίας: } \dot{n}_{\text{ΤΡΟΦ}} = \dot{n}_1 + \dot{n}_2 = 3 \dot{n}_1 = 654 \text{ kmol/h (CO \& H}_2)$$

6. Καταγράφουμε (για ευκολία μας) τα νούμερα αυτά στο διάγραμμα ροής

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

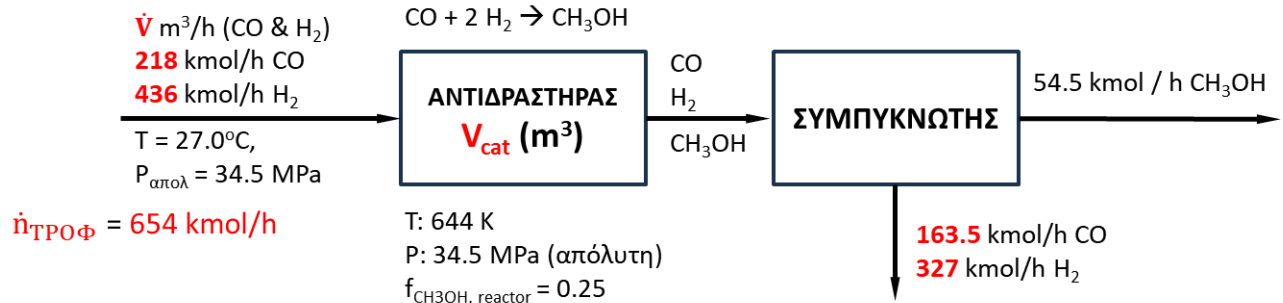


$$\frac{\dot{V} \text{ m}^3/\text{h} \text{ τροφοδοσία}}{V_{\text{cat}} \text{ m}^3} = 25000 \text{ h}^{-1}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

Βήμα 2:

Ψάχνοντας το \dot{V}



Η ογκομετρική παροχή αφορά
 μίγμα (πραγματικών) αερίων

$$P \dot{V}_{\tauροφ} = z_m \dot{n}_{\tauροφ} R T \quad \Rightarrow \quad \dot{V}_{\tauροφ} = \frac{z_m \dot{n}_{\tauροφ} R T}{P}$$

Άρα πρέπει να βρω τον συντελεστή συμπίεστικότητας του μίγματος αερίων z_m

1. Βρίσκουμε τις κρίσιμες T_c , P_c των συστατικών του μίγματος

CO : $T_{c, CO} = 133.0$ K

$P_{c, CO} = 34.5$ atm

H₂ : $T_{c, H_2} = 33$ K

$P_{c, H_2} = 12.8$ atm

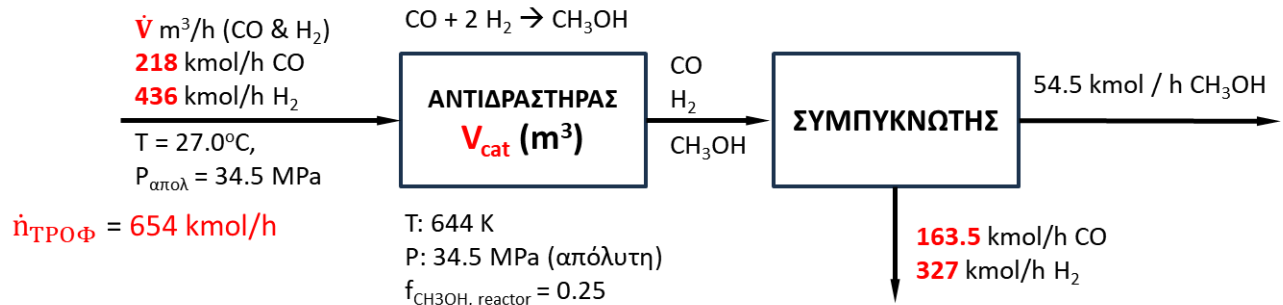
$T_{c, H_2}^* = 33 + 8 = 41$ K

$P_{c, H_2}^* = 12.8 + 8 = 20.8$ atm [Διόρθωση Newton]

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

Βήμα 2:

Ψάχνοντας το \dot{V}



2. Υπολογίζουμε τις ψευδοκρίσιμες συνθήκες του μίγματος (για $y_{\text{CO}} = 1/3$ και $y_{\text{H}_2} = 2/3$)

$$T'_c = y_{\text{CO}} \cdot T_{c, \text{CO}} + y_{\text{H}_2} \cdot T_{c, \text{H}_2}^* = \frac{1}{3} \cdot 133 + \frac{2}{3} \cdot 41 = 71.7 \text{ K}$$

$$P'_c = y_{\text{CO}} \cdot P_{c, \text{CO}} + y_{\text{H}_2} \cdot P_{c, \text{H}_2}^* = \frac{1}{3} \cdot 34.5 + \frac{2}{3} \cdot 20.8 = 25.4 \text{ atm}$$

3. Βρίσκω ψευδοανηγμένες T'_r , P'_r μίγματος

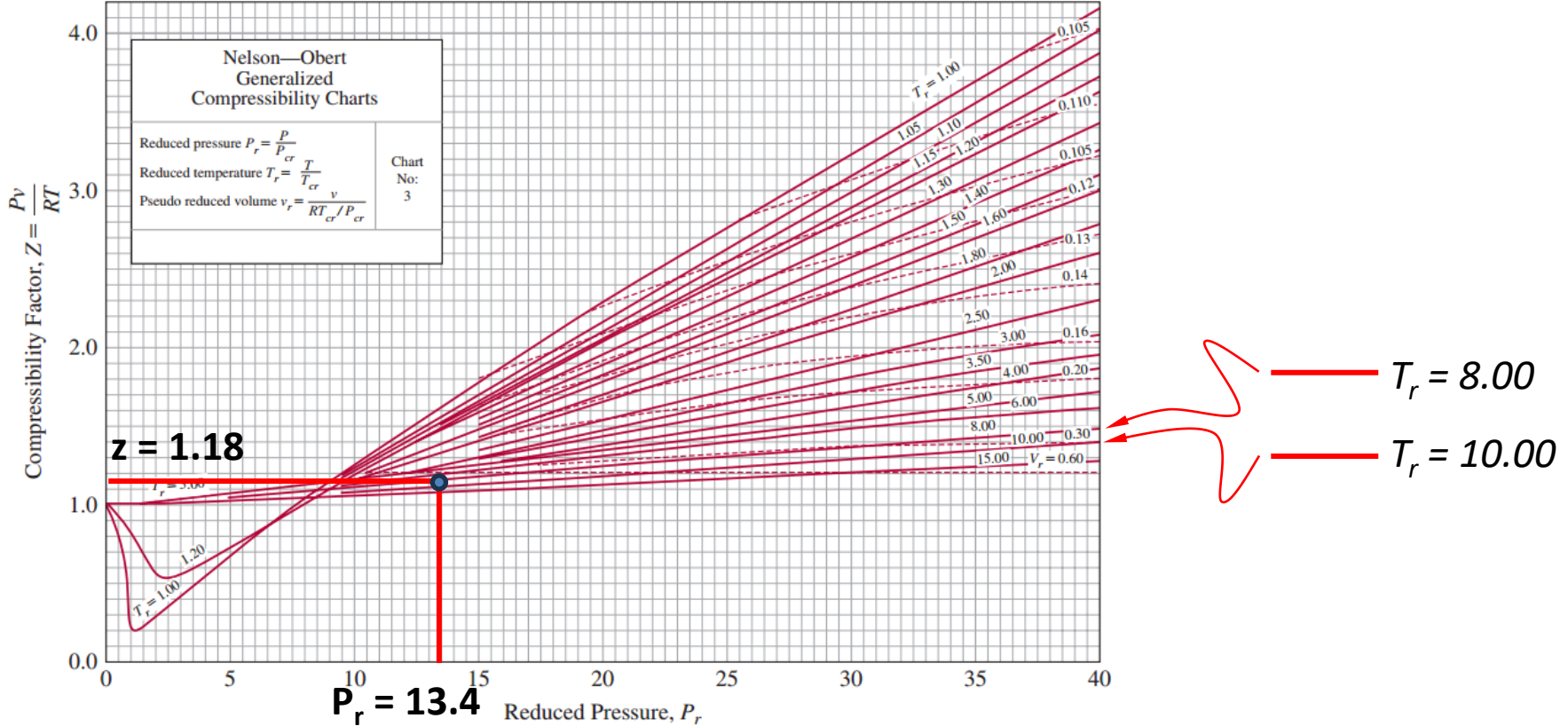
$$T'_r = \frac{T}{T'_c} = \frac{644 \text{ K}}{71.7 \text{ K}} = 8.98$$

$$P'_r = \frac{P}{P'_c} = \frac{34.5 \text{ MPa}}{24.0 \text{ atm}} \left| \frac{10 \text{ atm}}{1.013 \text{ MPa}} \right. = 13.4$$

Από το διάγραμμα (βλ. επόμενη σελίδα)
 $z = 1.18$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

Nelson-Obert Generalized (Averaged) Compressibility Chart



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

Βήμα 2:

Ψάχνοντας το \dot{V}

$$3. \quad P \dot{V}_{\text{τροφ}} = z_m \dot{n}_{\text{τροφ}} R T$$

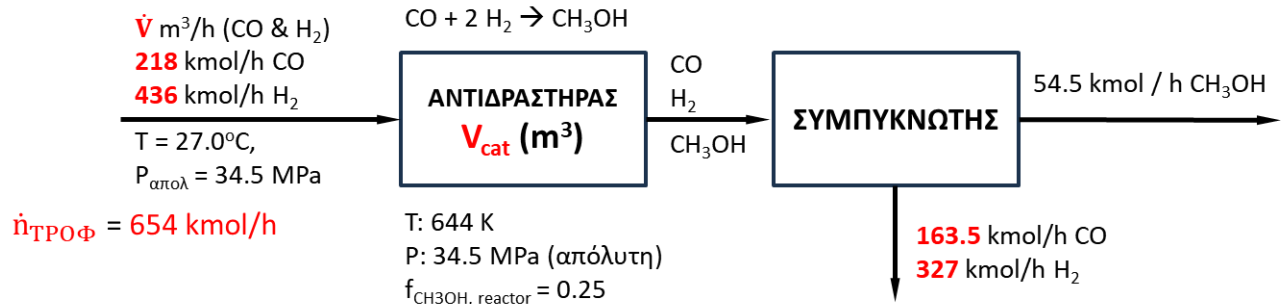
$$\text{Άρα } \dot{V}_{\text{τροφ}} = \frac{z_m \dot{n}_{\text{τροφ}} R T}{P} = \frac{1.18 \cdot 654 \text{ kmol/h} \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 644 \text{ K}}{34.5 \text{ MPa}} \left| \frac{1.013 \text{ MPa}}{10 \text{ atm}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right| = \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \dot{V}_{\text{τροφ}} = 119748 \text{ L/h} = 120 \text{ m}^3 / \text{h}$$

Βήμα 3:

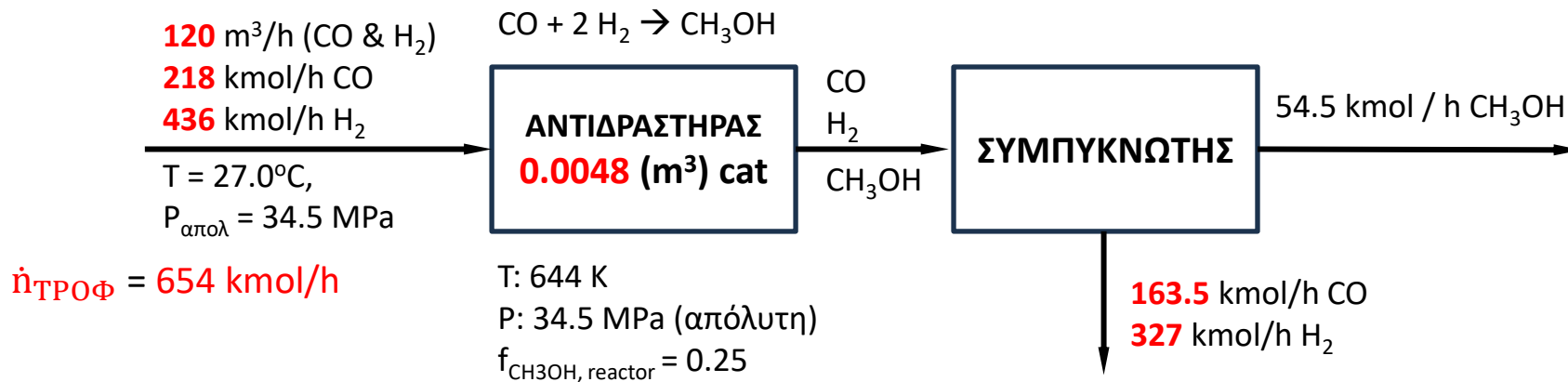
$$\frac{\dot{V}_{\text{τροφ}}}{V_{\text{cat}}} = 25000 \frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{m}^3 \text{ cat}}$$

$$\Rightarrow V_{\text{cat}} = 120 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3 \text{ cat}}{25000 \text{ m}^3/\text{h}} = 0.0048 \text{ m}^3 = 4.8 \text{ L}$$



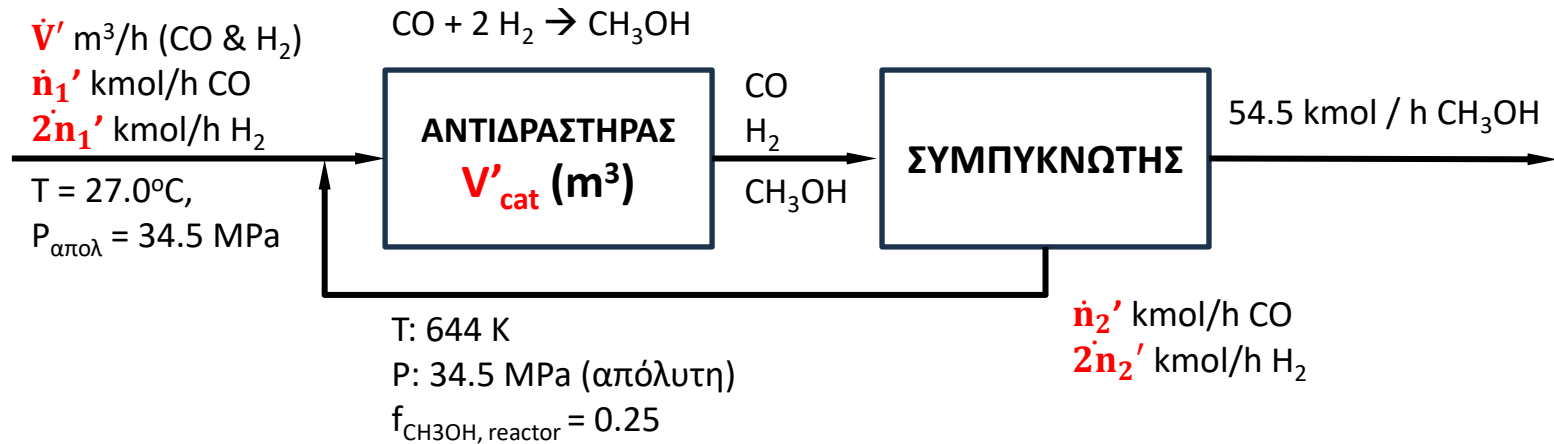
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

(Α) Χωρίς ανακύκλωση



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

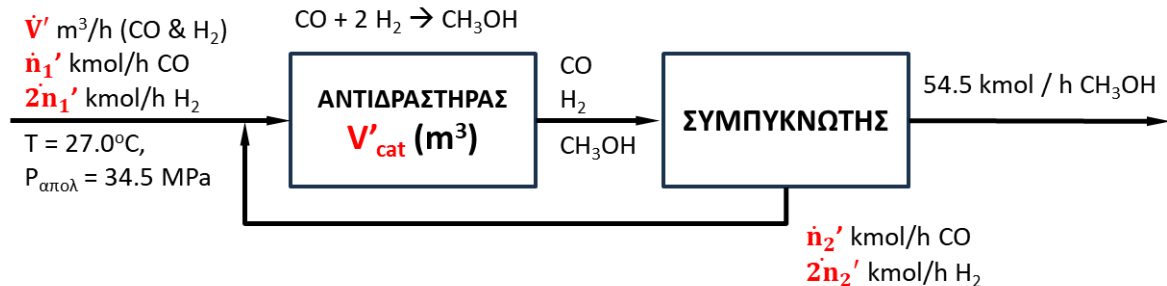
(B) Με ανακύκλωση



$$\frac{\dot{V}_{\text{τροφ}}}{V_{\text{cat}}} = 25000 \frac{\text{m}^3/\text{h}}{\text{m}^3 \text{ cat}}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

(B) Με ανακύκλωση



ΟΛΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ

Μερικό Ατομικό ισοζύγιο C: $\dot{n}_1' = 54.5$ kmol/h CO }
 \Rightarrow $2 \dot{n}_1' = 109$ kmol/h H₂ } $\dot{n}_{ολ}' = 3 \dot{n}_1' = 163.5$ kmol/h τροφοδ.

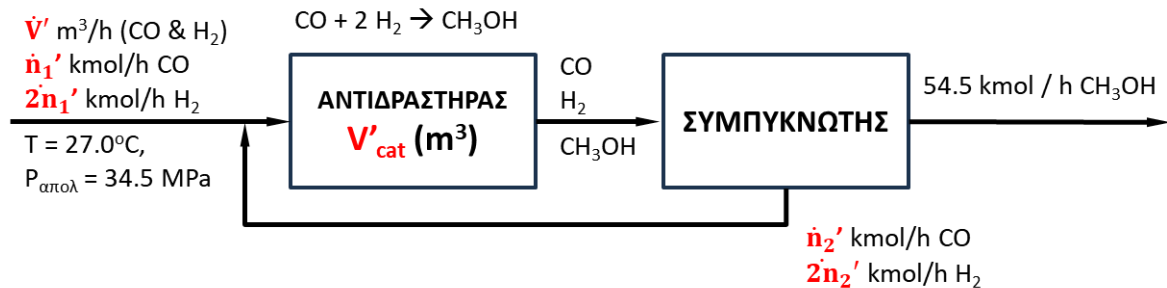
3. ΜΕ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΗ $P \dot{V}'_{τροφ} = z_m \dot{n}_{τροφ} R T$

$$\text{Άρα } \dot{V}'_{τροφ} = \frac{z_m \dot{n}_{ολ}' R T}{P} = \frac{1.18 \cdot 163.5 \text{ kmol/h} \cdot 0.08206 \text{ L atm/mol K} \cdot 644 \text{ K}}{34.5 \text{ MPa}} \left| \frac{1.013 \text{ MPa}}{10 \text{ atm}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mol}}{1 \text{ kmol}} \right| = \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \dot{V}'_{τροφ} = 29936 \text{ L/h} = 29.9 \text{ m}^3 / \text{h}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

(B) Με ανακύκλωση



Υπαρξιακό ερώτημα 1:

Τι γίνεται με το \dot{n}_2' ; Άραγε αλλάζει;

Απάντηση: Όχι

Αφού σε κάθε πέρασμα έχουμε $f = 0.25$ και παράγονται $54.5 \text{ kmol/h CH}_3\text{OH}$, τότε έχουν αντιδράσει $54.5 \text{ kmol/h} \cdot \frac{1 \text{ kmol/h CO}}{1 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} \text{CH}_3\text{OH}} = 54.5 \text{ kmol/h CO}$

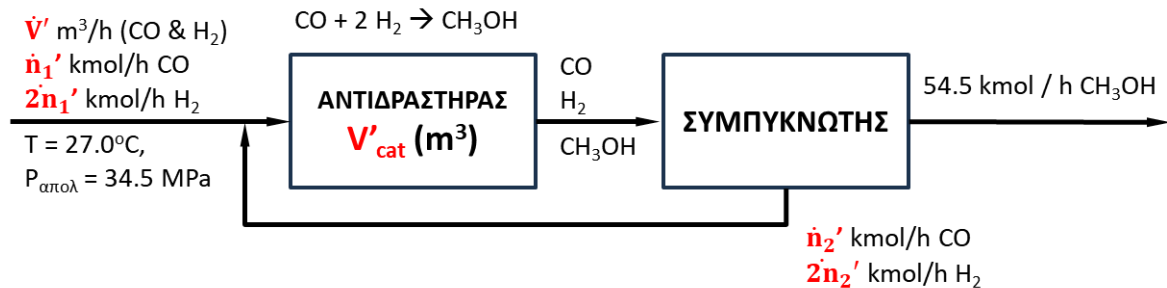
Όμως, στον αντιδραστήρα μπήκαν $\dot{n}'_{\text{CO αντιδρ.}} = \dot{n}_1' + \dot{n}_2' = 54.5 + \dot{n}_2' \text{ kmol/h CO}$ (1)

Από τα οποία $f \cdot (54.5 + \dot{n}_2') = 54.5 \text{ kmol/h CO}$ Αντέδρασαν (2)

(2) $\Leftrightarrow \dot{n}_2' = 163.5 \text{ kmol/h CO}$!!!!!!!!!!!!!

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

(B) Με ανακύκλωση



Υπαρξιακό ερώτημα 2:

Τι γίνεται με το V'_{cat} ; Άραγε αλλάζει;

Απάντηση: Ούτε και αυτό!

Η παροχή (σε kmol) τόσο για το CO όσο και για το H₂, άρα και των συνολικών mol/h και κατ' επέκταση της ογκομετρικής παροχής ΔΕΝ αλλάζει

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

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 13

