

فصل چهارم

تعادل فازها

« تعادل فازها »

تعادل یک سیستم از لحاظ ترمودینامیکی از دو جنبه قابل بررسی است: تعادل درونی و تعادل بیرونی. تعادل درونی به این معناست که هر خاصیت ماکروسکوپی درون سیستم در سراسر آن یکسان باشد، مثلاً فشار یا دما در سراسر سیستم یکسان می‌باشد در صورتی که فشار در سراسر سیستم یکسان باشد تعادل حاصل تعادل مکانیکی نامیده شده و هنگامی که دما در سراسر سیستم یکسان باشد تعادل ایجاد شده تعادل حرارتی نامیده می‌شود. به عبارت دیگر یک سیستم زمانی از نظر درونی به تعادل ترمودینامیکی می‌رسد که در کل نقاط سیستم همواره $\Delta M = 0$ باشد (هر خاصیت ماکروسکوپی). از طرف دیگر تعادل بیرونی به این معناست که سیستم هیچ‌گونه تبادل جرم و انرژی خالصی با محیط نداشته باشد و همچنین هیچ نیروی خالصی نیز از محیط به سیستم وارد نشود. تعادل درونی به خواص سیستم استقلال مکانی و تعادل بیرونی به خواص سیستم استقلال زمانی می‌دهد. توجه شود که یک سیستم زمانی در حالت تعادل محسوب می‌شود که هم در تعادل درونی باشد و هم در تعادل بیرونی. از طرفی یک سیستم در حالت تعادل تنها از نظر ماکروسکوپی در حالت تعادل می‌باشد و از نظر میکروسکوپی ممکن است در آن تغییراتی وجود داشته باشد که در این حالت به آن تعادل پویا می‌گوییم.

معیارهای تعادل

برای یک سیستم بسته با تغییرات حالت، در دما و فشار ثابت (تعادل درونی)، براساس قانون اول ترمودینامیک خواهیم داشت:

$$dU_t = dQ_t - dW_t, \quad dW_t = PdV_t \Rightarrow dU_t + PdV_t - dQ_t = 0$$

$$dU_t + PdV_t - TdS_t \leq 0 \quad (1)$$

با استفاده از قانون دوم ترمودینامیک ($dQ_t \leq TdS_t$) رابطه مقابل حاصل خواهد شد:

که حالت تساوی مربوط به تغییرات دیفرانسیلی بین حالات تعادلی (سیستم برگشت پذیر) و حالت نامساوی مربوط به تغییرات دیفرانسیلی بین حالات غیر تعادلی می باشد. با استفاده از تعریف انرژی آزاد گیبس می توان رابطه فوق را به صورت زیر نوشت:

$$G = H - TS \Rightarrow dG = dH - d(TS), \quad \Rightarrow dG = dU + d(PV) - d(TS)$$

با فرض دما و فشار ثابت خواهیم داشت:

$$(dG)_{T,P} = dU + PdV - TdS$$

در نتیجه با توجه به رابطه (1) خواهیم داشت:

$$(dG)_{T,P} \leq 0$$

این معادله نشان می دهد هر فرآیند برگشتناپذیری که در دما و فشار ثابت به طور خود به خودی انجام گیرد (حالت نامساوی)، همواره با کاهش انرژی آزاد گیبس همراه است. پس می توان نتیجه گرفت که حالت تعادلی برای یک سیستم بسته حالتی است که در آن انرژی آزاد گیبس نسبت به تمام تغییرات ممکن در آن (در T و P معین)، دارای یک مقدار حداقل باشد. به عبارت دیگر در حالت تعادل تغییر انرژی آزاد گیبس کل، در دما و فشار معین صفر است لذا خواهیم داشت:

$$(dG_t)_{T,P} = 0$$

شرط تعادل فازها در دما و فشار ثابت

یک سیستم دو فازی در تعادل مایع - بخار را در نظر می‌گیریم. براساس رابطه تعادل خواهیم داشت:

$$(dG_t)_{T,P} = 0 \Rightarrow dG_{T,P}^l + dG_{T,P}^v = 0 \Rightarrow [VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i]^l + [VdP - SdT + \sum \mu_i dn_i]^v = 0$$

$$T = \text{cte} \quad , \quad P = \text{cte} \Rightarrow \sum \mu_i^v dn_i^v + \sum \mu_i^l dn_i^l = 0$$

در دما و فشار ثابت رابطه فوق به صورت مقابل ساده خواهد شد:

$$dn_i^l = dn_i^l + dn_i^v = 0 \Rightarrow dn_i^l = -dn_i^v$$

از طرف دیگر با توجه به در تعادل بودن دو فاز، تعداد مول‌های مخلوط ثابت باقی می‌ماند:

$$\sum (\mu_i^l - \mu_i^v) dn_i^l = 0 \quad , \quad \mu_i = \bar{G}_i$$

در نتیجه:

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad , \quad \bar{G}_i^l = \bar{G}_i^v$$

با توجه به رابطه فوق شرط تعادل دوفاز در دما و فشار ثابت، تساوی پتانسیل شیمیایی هر جزء یا تساوی انرژی گیبس مولی جزیی هر جزء در دو فاز است. رابطه فوق قابل تعمیم به فازهای بیشتری می‌باشد. به عبارت دیگر شرط تعادل یک محلول متشکل از π فاز، در دما و فشار ثابت، این است که پتانسیل شیمیایی اجزاء فاز برابر باشند:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{یا} \quad \bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta = \dots = \bar{G}_i^\pi \quad , \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

با توجه به تعریف فوگاسیته جزئی ($\bar{G}_i^\alpha = RT \ln f_i^\alpha$) شرط تعادل محلول π فازی در دمای ثابت عبارتست از:

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad , \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

بنابراین فازهای متعدد در فشار و دمای یکسان هنگامی در تعادل هستند که پتانسیل شیمیایی یا فوگاسیته هر گونه در همه فازها یکسان باشد.

در هر سیستم بسته که در ابتدا از جرم‌های معینی از اجزاء شیمیایی تشکیل شده باشد، تثبیت دو متغیر مستقل (خواه شدتی یا مقداری) باعث برقرار شدن حالت تعادل کامل می‌شود. به عبارت دیگر کلیه خواص شدتی و مقداری مشخص می‌باشند. توجه شود که در قاعده فاز (قانون گیبس) فقط خواص شدتی مدنظر می‌باشند.

تعادل بخار - مایع (VLE)

برای یک سیستم بسته حاوی یک مایع خالص، تعادل مایع - بخار طبق نمودارهای $T - v$ یا $P - v$ تنها در ناحیه دو فازی برقرار می‌باشد. در صورتی که مایع n جزیی باشد، تعادل مایع - بخار زمانی برقرار می‌شود که همه اجزاء در تعادل مایع - بخار قرار داشته باشند. بنابراین برای یک سیستم بسته n جزیی رابطه تعادلی بخار-مایع به صورت زیر می‌باشد:

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

در تعادل بخار - مایع در دما و فشار ثابت، مقادیر y_i (جزء مولی اجزاء در فاز بخار) و x_i (جزء مولی اجزاء در فاز مایع) دو روش قابل محاسبه می‌باشند:
 ۱- با استفاده از ضرایب فوگاسیته برای هر دو فاز $(\Phi - \Phi)$

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \Rightarrow y_i P_t \hat{\Phi}_i^v = x_i P_t \hat{\Phi}_i^l \Rightarrow y_i \hat{\Phi}_i^v = x_i \hat{\Phi}_i^l$$

طبق رابطه فوق و این‌که ثابت تعادل (k) برابر نسبت جزء مولی در فاز بخار به جزء مولی در فاز مایع می‌باشد داریم:

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\hat{\Phi}_i^l}{\hat{\Phi}_i^v}$$

۲- با استفاده از ضریب فوگاسیته برای فاز بخار و ضریب اکتیویته برای فاز مایع $(\gamma - \Phi)$

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \Rightarrow y_i P_t \hat{\Phi}_i^v = x_i f_i^l \gamma_i^l$$

قانون رانولت

ساده‌ترین حالت رابطه $y_i P_t \hat{\Phi}_i^v = x_i f_i^l \gamma_i^l$ به **قانون رانولت** منتهی می‌شود. این قانون در اکثر موارد قابل استفاده است و خطای آن از حالت واقعی اندک می‌باشد. از این قانون جهت محاسبه اجزاء مولی در فازهای مایع و بخار (y, x) محلول‌ها استفاده می‌شود. قانون رانولت بر فرضیات زیر استوار است.

۱- فاز بخار گاز ایده‌آل فرض می‌شود که در این صورت $\hat{\Phi}_i^v = 1$ می‌شود.

۲- فاز مایع یک محلول ایده‌آل فرض می‌شود که در این صورت از قانون لوئیس - رندال پیروی می‌کند.

۳- برای فشارهای پایین (زیر ۱۵ bar) فوگاسیته مایع خالص i تابع فشار نیست و داریم:

$$\hat{f}_i^l = x_i f_i$$

$$f_i = f_i^{\text{sat}} = P_i^{\text{st}} \Phi_i^{\text{st}} \quad , \quad \Phi_i^{\text{st}} = 1 \Rightarrow f_i = P_i^{\text{st}}$$

با لحاظ کردن فرضیات فوق در رابطه $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \Rightarrow y_i P_t \hat{\Phi}_i^v = x_i f_i^l \gamma_i^l$ **قانون رانولت** به صورت زیر حاصل می‌شود:

$$y_i P_t = x_i P_i^{\text{st}}$$

بیش‌ترین خطا در رابطه رانولت مربوط به فرض شماره (۲) می‌باشد که فاز مایع را محلول ایده‌آل فرض کرده‌ایم، چون در فشارهای پایین با تقریب قابل قبولی می‌باشند. می‌توان فاز بخار را ایده‌آل فرض کرد. همچنین در این فشارها $f_i \approx P_i^{\text{st}}$ می‌باشد.

طبق قانون رانولت برای محلول‌های دو جزئی، نمودار $P - x$ خطی و نمودارهای $P - y$ و $T - x$ ، $T - y$ غیرخطی می‌باشند.

« تعادل واکنش‌های شیمیایی »

واکنش‌های شیمیایی به دو دسته واکنش‌های برگشت‌ناپذیر (یکطرفه) و واکنش‌های برگشت‌پذیر (دو طرفه) تقسیم می‌شوند. در یک واکنش شیمیایی، تعادل شیمیایی به حالتی گفته می‌شود که غلظت واکنش‌گرها و محصولات با زمان تغییر نمی‌کند. تعادل شیمیایی فقط در واکنش‌های برگشت‌پذیر می‌تواند رخ دهد. معمولاً یک واکنش شیمیایی وقتی به تعادل می‌رسد که نرخ واکنش رفت با نرخ واکنش برگشت برابر باشد. عوامل مؤثر بر تعادل واکنش‌های برگشت‌پذیر عبارتند از دما، فشار و ترکیب نسبی مواد اولیه که در ادامه به آنها می‌پردازیم.

درصد تبدیل یا مختصه واکنش

درصد تبدیل یا درجه پیشرفت واکنش عبارت است از درصد تبدیل مواد اولیه به حداکثر درصد تبدیل ممکن. درصد تبدیل را با ε نشان می‌دهند که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{v_i}$$

در رابطه فوق dn_i تغییر تعداد مولهای ماده i و v_i ضریب استوکیومتری ماده i است که برای محصولات، مثبت و برای مواد اولیه منفی می‌باشد. برای مثال در واکنش شیمیایی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ، ضرایب استوکیومتری اجزای واکنش به صورت زیر می‌باشد.

$$v_A = -a, v_B = -b, v_C = +c, v_D = +d$$

در ابتدای واکنش مقدار ε صفر است و در حالت تعادل آنرا با ε_e (درصد تبدیل تعادلی) نشان می‌دهند. ε_e حداکثر درصد تبدیل ممکن در شرایط واکنش می‌باشد. کسر مولی ماده i به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_j} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{\sum (n_{oj} + v_j \varepsilon)} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{n_{ot} + v_t \varepsilon}, \quad v_t = \sum v_i$$

$$d\varepsilon = \frac{dn_i}{v_i}$$

در رابطه فوق dn_i تغییر تعداد مولهای ماده i و v_i ضریب استوکیومتری ماده i است که برای محصولات، مثبت و برای مواد اولیه منفی می‌باشد. برای مثال در واکنش شیمیایی $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ، ضرایب استوکیومتری اجزای واکنش به صورت زیر می‌باشد.

$$v_A = -a, v_B = -b, v_C = +c, v_D = +d$$

در ابتدای واکنش مقدار ε صفر است و در حالت تعادل آنرا با ε_e (درصد تبدیل تعادلی) نشان می‌دهند. ε_e حداکثر درصد تبدیل ممکن در شرایط واکنش می‌باشد. کسر مولی ماده i به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$y_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{\sum (n_{oi} + v_i \varepsilon)} = \frac{n_{oi} + v_i \varepsilon}{n_{ot} + v_t \varepsilon}, \quad v_t = \sum v_i$$

در رابطه فوق n_{oi} تعداد مولهای اولیه ماده i و n_{ot} تعداد کل مولهای اولیه و v_i ضریب استوکیومتری ماده i می‌باشد.

مثال ۱: واکنش $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ در فاز گاز و در یک ظرف انجام می‌شود. در ابتدا در ظرف واکنش دو مول متان، یک مول آب، یک مول CO و چهار مول H_2 وجود دارد. کسر مولی CO بر حسب درجه پیشرفت واکنش (ε) برابر است با:

با توجه به درجه پیشرفت واکنش (ε)، استوکیومتری واکنش و مولهای اولیه می‌توان جزء مولی اجزاء واکنش را به دست آورد:

	$i=1$ (CH_4)	$i=2$ (H_2O)	$i=3$ (CO)	$i=4$ (H_2)	
v_i	-1	-1	+1	+3	$v_t = +2$
n_{oi}	2	1	1	4	$n_{ot} = 8$

$$y_3 = y_{CO} = \frac{n_{o3} + v_3 \varepsilon}{n_{ot} + v_t \varepsilon} = \frac{1 + 1 \times \varepsilon}{8 + 2\varepsilon} = \frac{1 + \varepsilon}{8 + 2\varepsilon}$$

واکنش تعادلی $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \sigma C + \tau D$ را در نظر بگیرید. A و B واکنشگرها، C و D محصولات و σ ، τ ، β و α ضرایب استوکیومتری واکنشگرها و محصولات مربوطه می‌باشند. در حالت تعادل نرخ واکنش رفت با نرخ واکنش برگشت برابر است. نرخ واکنش‌های رفت و برگشت به صورت زیر تعیین می‌شوند:

$$\text{نرخ واکنش رفت} = K_+ A^\alpha B^\beta \quad ; \quad \text{نرخ واکنش برگشت} = K_- C^\sigma D^\tau$$

$$K_+ A^\alpha B^\beta = K_- C^\sigma D^\tau$$

بنابراین در حالت تعادل داریم:

$$K = \frac{K_+}{K_-} = \frac{[C]^\sigma [D]^\tau}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

نسبت نرخ واکنش‌ها نیز مقداری ثابت است که ثابت تعادل نامیده می‌شود:

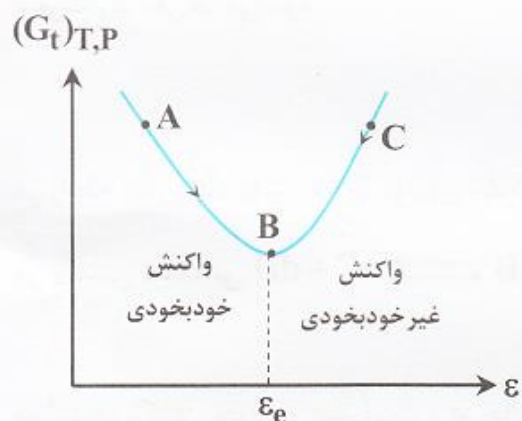
علامت $[A]$ غلظت گونه A را نشان می‌دهد. به طور قراردادی در تعریف ثابت تعادل غلظت محصولات در صورت کسر نوشته می‌شود. در حالت کلی اگر فعالیت و ضریب استوکیومتریک گونه‌ها را با α_i و ν_i نمایش دهیم ثابت تعادل به صورت زیر نمایش داده خواهد شد:

$$k = \prod a_i^{\nu_i}$$

معیار تعادل در واکنش‌ها

به تعادل رسیدن یک واکنش بدین معنی است که سرعت مسیر رفت واکنش با سرعت مسیر برگشت واکنش برابر شود که البته تعادل واکنشی، مخصوص واکنش‌های دو طرفه است و در واکنش‌های یک طرفه تعادل حاصل نمی‌شود. یک واکنش زمانی به تعادل می‌رسد که انرژی آزاد گیبس کل آن در دما و فشار ثابت به حداقل مقدار خود برسد. در شکل (۱) این مطلب نشان داده شده است:

$$\left(\frac{\partial G_t}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = 0$$



شکل ۱. نمودار $G_t - \varepsilon$ برای واکنش‌ها

در شکل (۱) در ناحیه $A - B$ شیب نمودار منفی است، در نتیجه در مسیر واکنش انرژی آزاد گیبس در حال کاهش است ($dG_t < 0$). کاهش انرژی آزاد گیبس بدین معنی است که واکنش خود به خودی می‌باشد. در ناحیه $B - C$ شیب نمودار مثبت می‌باشد و در مسیر واکنش انرژی گیبس در حال افزایش است ($dG_t > 0$). افزایش انرژی آزاد گیبس بدین معنی است که واکنش غیر خود بخودی است. در نقطه B انرژی آزاد گیبس کل حداقل می‌باشد و شیب منحنی صفر می‌باشد که به معنی برقرار بودن شرط تعادل می‌باشد. در نقطه B واکنش به تعادل می‌رسد و درصد تبدیل آن، ε_e (درصد تبدیل تعادلی) می‌باشد.

با استفاده از تعریف ثابت تعادل (K) در بخش قبل رابطه بین ثابت تعادل و تغییر انرژی آزاد گیبس استاندارد واکنش در دمای تعادلی (ΔG_0) به صورت زیر می‌باشد:

$$K = \prod \hat{a}_i^{v_i}$$

,

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT}, \quad K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)$$

مثال ۲: در 50°C ثابت تعادلی یک واکنش $K = 2$ می‌باشد. چنانچه گرمای استاندارد واکنش ثابت و برابر با $-10000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ باشد، ثابت تعادل K

در 200°C چقدر است؟ $R = 8/314 \frac{\text{J}}{\text{mol.k}}$

با توجه به رابطه‌ی ارائه شده برای K داریم:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) \Rightarrow \frac{K}{K_0} = \exp\left[\frac{-\Delta G}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right], \quad T_0 = 323^{\circ}\text{K}, \quad T = 473^{\circ}\text{K}$$

$$\frac{K}{2} = \exp\left[\frac{-(-10000)}{8/314} \left(\frac{1}{473} - \frac{1}{323}\right)\right] \Rightarrow K = 0/614$$

حالات استاندارد رایج به صورت زیر می‌باشند:

۱- در گازها: حالت استاندارد گاز ایده‌آل خالص i در فشار 1 atm و دمای سیستم است که در این صورت داریم:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}, \quad f_i^\circ = 1 \text{ atm} \Rightarrow \hat{a}_i = \hat{f}_i \Rightarrow K = \prod \hat{f}_i^{\nu_i}$$

۲- در جامدات و مایعات: حالت استاندارد مایعات و جامدات به صورت مایع و جامد خالص i در فشار 1 atm و دمای سیستم می‌باشد.

نکته ۱: ثابت تعادل واکنش (K) برای حالت استاندارد معین و واکنش معین تنها تابعی از دماست، ولی در حالت کلی تابعی از دما، فشار و نوع واکنش است.

مثال ۳: برای واکنش اتان با بخار آب (در فاز گازی) $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CO} + 5\text{H}_2$ داده‌های زیر داده شده است. ثابت تعادل برای این واکنش

در دمای 25°C چقدر است؟

	$\mu_i (\text{kcal/mol})$	$H_i^\circ (\text{kcal/mol})$
C_2H_6	$-7/860$	$-20/236$
H_2O	$-54/635$	$-57/793$
CO	$-32/808$	$-26/418$
H_2	0	0

باید توجه کرد که μ_i یا پتانسیل شیمیایی همان \bar{G}_i (انرژی گیبس جزئی) می‌باشد:

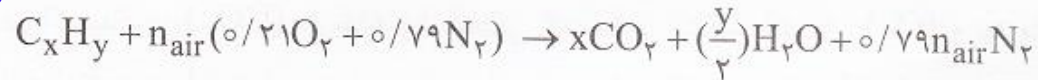
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad \Delta G = \sum \nu_i \bar{g}_i = +5 \times (0) + 2 \times (-32/808) - 2 \times (-54/635) - 1 \times (-7/860) \quad \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$= 51/514 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \times \frac{4184 \text{ J}}{\text{kcal}} = 215534/6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{-215534/57}{8/314 \times 298} = -86/99, \quad K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right) = \exp(-86/99) = 1/65 \times 10^{-38}$$

واکنش احتراق هیدروکربن‌ها

در حالت کلی هیدروکربن‌ها را می‌توان به صورت C_xH_y نمایش داد. از جمله هیدروکربن‌های معروف می‌توان به متان (CH_4) اشاره نمود. واکنش احتراق کامل یک هیدروکربن در مجاورت هوا منجر به تولید گازهای H_2O ، CO_2 شده و علاوه بر این دو گاز N_2 هم به عنوان گاز بی‌اثر وجود دارد. در زیر واکنش احتراق کامل هیدروکربن‌ها آورده شده است:



تعداد مول‌های هوا (n_{air}) به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$n_{air} = \frac{\text{تعداد مول‌های } O_2 \text{ مصرفی}}{0.21} = \frac{\left(x + \frac{y}{4}\right)}{0.21}$$

واکنش فوق، واکنش استوکیومتری نامیده می‌شود بدین معنی که تعداد مول‌های هوا برابر است با مقداری که برای کامل شدن لازم است. n_{air} نیز تعداد مول هوای تئوری یا هوای استوکیومتری نامیده می‌شود. در عمل معمولاً هوای موجود بیشتر یا کمتر از این مقدار می‌باشد و لذا طرف دوم واکنش لزوماً به صورت واکنش فوق نمی‌باشد. یکی از تعاریف مهم احتراق نسبت سوخت به هوا می‌باشد که به دو صورت مولی و وزنی بیان می‌شود:

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{\text{مولی}} = \frac{\text{تعداد مول سوخت}}{\text{تعداد مول هوا}}$$

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{\text{وزنی}} = \frac{\text{تعداد مول سوخت}}{\text{تعداد مول هوا}} \times \frac{\text{جرم مولکولی سوخت}}{\text{جرم مولکولی هوا}}$$

$$\left(\frac{F}{A}\right)_{\text{مولی}} = \frac{\text{تعداد مول سوخت}}{\text{تعداد مول هوا}}$$

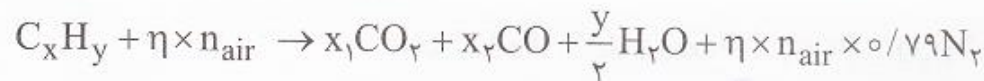
$$\left(\frac{F}{A}\right)_{\text{وزنی}} = \frac{\text{تعداد مول سوخت}}{\text{تعداد مول هوا}} \times \frac{\text{جرم مولکولی سوخت}}{\text{جرم مولکولی هوا}}$$

جرم مولکولی هوا برابر ۲۹g می باشد که به صورت زیر محاسبه شده است:

$$M_{w,\text{air}} = y_{O_2} \times M_{W,O_2} + y_{N_2} \times M_{W,N_2} = 0/21 \times 32 + 0/79 \times 28 = 28/84 = 29$$

نسبت هوا به سوخت به صورت $\frac{A}{F}$ نشان داده می شود عکس پارامترهای فوق می باشد.

نوع دیگری از واکنش احتراق هیدروکربن ها، احتراق ناقص آن ها است. این واکنش تنها زمانی انجام می شود که تعداد مول های هوا از تعداد مول های هوای استوکیومتری (تئوری) کمتر باشد. در این نوع احتراق محصولات واکنش شامل CO_2 ، CO و H_2O می باشد و علاوه بر این سه، گاز نیتروژن نیز به عنوان گاز خنثی در محصولات واکنش وجود دارد. در زیر واکنش احتراق ناقص هیدروکربن ها آورده شده است:



تعداد مول های هوا در واکنش سوختن ناقص هیدروکربن ها به صورت زیر محاسبه می شود:

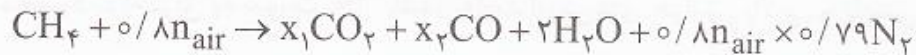
$$n'_{\text{air}} = \eta \times n_{\text{air}} = \eta \times \left(\frac{\text{تعداد مول های } O_2 \text{ مصرفی}}{0/21} \right) = \eta \times \left(\frac{x + \frac{y}{4}}{0/21} \right), \quad 0 < \eta < 1$$

مثال ۱۰: در احتراق متان (CH_4) با ۸۰٪ هوای استوکیومتریک (هوای تئوری)، نسبت هوا به سوخت (مولی) برابر است با:

تعداد مول هوای استوکیومتریک برابر است با:

$$n_{\text{air}} = \frac{(x + \frac{y}{4})}{0.21} = \frac{(1 + \frac{4}{4})}{0.21} = 9.5$$

بنابراین واکنش احتراق عبارتست از:



نسبت هوا به سوخت مولی این واکنش برابر است با:

$$\left(\frac{A}{F}\right)_{\text{مولی}} = \frac{0.8 \times 9.5}{1} = 7.6$$

ارزش حرارتی یک سوخت عبارتست از مقدار حرارت آزاد شده به ازاء احتراق کامل واحد جرم سوخت در هوا و در دما و فشار مرجع تحت شرایط جریان حالت پایا (SSSF). ارزش حرارتی یک سوخت کیفیت آن را مشخص می‌کند. بدین ترتیب مقایسه کردن کیفیت سوخت‌های مختلف از طریق مقایسه ارزش حرارتی آن‌ها امکان‌پذیر می‌باشد. در احتراق کامل یک سوخت حرارت آزاد شده ناشی از آنتالپی‌های تشکیل هیدروکربن (C_xH_y)، آب (H_2O) و دی‌اکسیدکربن (CO_2) می‌باشد و از آنجایی که آنتالپی تشکیل اکسیژن (O_2) و نیتروژن (N_2) صفر است لذا مول‌های O_2 و N_2 دخالتی در حرارت ایجاد شده ندارند. توجه شود که طی احتراق ناقص حرارت آزاد شده ناشی از آنتالپی‌های تشکیل هیدروکربن (C_xH_y)، آب (H_2O)، مونواکسیدکربن (CO) و دی‌اکسیدکربن (CO_2) می‌باشد.

با استفاده از قانون اول ترمودینامیک برای فرآیندهای جریاندار احتراق و در شرایط SSSF به رابطه ارزش حرارتی سوخت (Heating Value) می‌رسیم:

$$\dot{Q} + \sum v_R \Delta H_{fR}^\circ = \dot{W} + \sum v_P \Delta H_{fP}^\circ, \quad \dot{W} = 0 \Rightarrow \dot{Q} = \sum v_R \Delta H_{fR}^\circ - \sum v_P \Delta H_{fP}^\circ \quad (I)$$

در رابطه فوق زیرنویس R معرف واکنش دهنده‌ها (Reactants) و زیرنویس P، معرف محصولات واکنش (Products) می‌باشد. توجه شود که در رابطه (I) سمت راست تساوی همان ΔH_r° می‌باشد که در واکنش‌های گرمازای احتراق، عددی منفی است. لذا رابطه ارزش حرارتی سوخت که همواره کمیتی شدتی و مثبت است به صورت زیر می‌باشد:

$$HV = \frac{Q}{m_{Fuel}} = \frac{-\Delta H_r^\circ}{m_{Fuel}} = \frac{-\sum v_i \Delta H_{fi}^\circ}{m_{Fuel}}$$

در رابطه فوق v_i ضریب استوکیومتری ماده i در واکنش موازنه شده احتراق می‌باشد که علامت آن برای محصولات واکنش مثبت و برای مواد اولیه منفی می‌باشد.

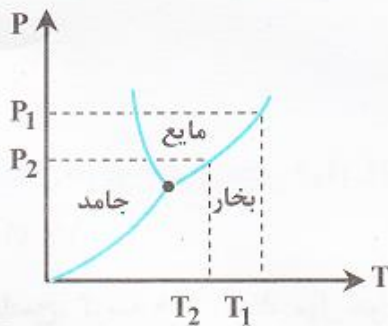
رابطه ارزش حرارتی سوخت برای واکنش احتراق کامل هیدروکربنی به صورت زیر می‌باشد:

$$HV = \frac{1}{m_{\text{Fuel}}} [\Delta H_{fC_xH_y}^{\circ} - x\Delta H_{fCO_2}^{\circ} - \frac{y}{2}\Delta H_{fH_2O}^{\circ}]$$

ارزش حرارتی سوخت بسته به اینکه مول‌های آب در محصولات احتراق به صورت مایع یا بخار و یا اینکه مخلوطی از مایع - بخار باشد متغیر است. اینکه مول‌های آب در محصولات احتراق به صورت مایع یا بخار و یا مخلوطی از مایع - بخار باشد بستگی به دمای نقطه شبنم دارد که خود وابسته به میزان هوای استفاده شده در احتراق است. در صورتی که احتراق با هوای اضافی صورت گیرد با توجه به اینکه در محصولات احتراق علاوه بر آب (H_2O) و دی‌اکسیدکربن (CO_2) مقداری هوا (O_2, N_2) نیز وجود دارد لذا طبق رابطه زیر فشار جزئی آب در محصولات احتراق کاهش می‌یابد:

$$P_{H_2O} = y_{H_2O} \times P_t = \frac{n_{H_2O}}{n_t} \times P \quad , \quad n_{H_2O} = \text{cte} \quad , \quad n_t = n_{H_2O} + n_{CO_2} + n_{\text{excess air}} > (n_t)_{\text{استوکیومتری}}$$

با هوای استوکیومتری (P_{H_2O}) < با هوای اضافی (P_{H_2O})



شکل ۳. نمودار P-T آب

حال طبق نمودار P - T آب، با کاهش فشار، دمای نقطه شبنم نیز کاهش می‌یابد. کاهش دمای نقطه شبنم به این معنی است که آب موجود در محصولات احتراق از حالت مایع به حالت بخار تبدیل می‌شود که این امر سبب تغییر در ارزش حرارتی سوخت می‌شود. حال به دلیل عدم قطعیت در تعیین میزان آب مایع در محصولات احتراق، ارزش حرارتی یک سوخت با دو مقدار ارزش حرارت بالایی HHV و ارزش حرارتی پایینی LHV گزارش می‌شود.

ارزش حرارتی بالایی یک سوخت، ارزش حرارتی سوخت است با فرض اینکه تمام آب حاصل در محصولات احتراق به صورت مایع باشد (که در این حالت حرارتی جهت تبدیل مایع به بخار تلف نشده است) و ارزش حرارت پایینی یک سوخت، ارزش حرارتی سوخت است با فرض اینکه تمام آب موجود در محصولات احتراق به صورت بخار باشد. تفاوت ارزش‌های حرارتی بالایی و پایینی برابر است با:

$$\text{HHV} - \text{LHV} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \times h_{\text{fg}}}{m_{\text{fuel}}}$$

دمای آدیباتیک شعله (T_{af}) دمای حاصل از احتراق است در صورتی که محفظه احتراق آدیباتیک باشد یا به عبارتی فرآیند احتراق در شرایط آدیباتیک صورت گیرد. حال اگر فرآیند احتراق به صورت یک سیستم باز باشد با استفاده از قانون اول ترمودینامیک در شرایط SSSF می‌توان دمای آدیباتیک شعله را به دست آورد. توجه شود که در این سیستم تغییرات انرژی‌های پتانسیل و جنبشی ناچیز بوده و کار نیز صفر می‌باشد چرا که فرآیند احتراق در یک محفظه صلب صورت می‌گیرد و حجم محفظه در حین فرآیند احتراق ثابت است:

$$Q + m_i h_i = W + m_e h_e, \quad Q = 0, \quad m_i = m_e, \quad W = \int P dv, \quad dv = 0 \Rightarrow W = 0$$

$$H_i = H_e \quad \text{یا} \quad H_R = H_P$$

زیرنویس R مربوط به واکنش‌دهنده‌ها (Reactant) و زیرنویس P مربوط به محصولات (Product) می‌باشد. در صورتی که رابطه فوق را باز کنیم به رابطه زیر می‌رسیم:

$$\sum n_R (h_f^\circ + \Delta h)_R = \sum n_P (h_f^\circ + \Delta h)_P$$

توجه شود که در رابطه فوق h_f° آنتالپی تشکیل در شرایط مرجع می‌باشد و $(h_f^\circ + \Delta h)$ آنتالپی در شرایط واکنش (دمای آدیباتیک شعله T_{af}) است. به این ترتیب به کمک رابطه فوق می‌توان دمای آدیباتیک شعله را محاسبه کرد.

نکته ۷: در فرآیند احتراق آدیباتیک در حجم ثابت، همه حرارت تولیدی صرف افزایش دمای محصولات احتراق می‌شود حال آنکه در فرآیند احتراق آدیباتیک در فشار ثابت، بخشی از حرارت صرف تولید کار می‌شود لذا دمای آدیباتیک شعله در احتراق حجم ثابت بیشتر از احتراق فشار ثابت می‌باشد. در صورتی که فرآیند احتراق آدیباتیک با هوای اضافی انجام شود با توجه به اینکه حرارت ایجاد شده ضمن فرآیند احتراق ناشی از آنتالپی‌های تشکیل آب، دی‌اکسیدکربن و سوخت است و اینکه مول‌های اضافی هوا در محصولات احتراق حضور دارند لذا دمای آدیباتیک شعله کاهش می‌یابد زیرا میزان حرارت تولیدی ثابت می‌ماند اما جرم محصولات احتراق (به اندازه جرم هوای اضافی) افزایش می‌یابد. همچنین احتراق با هوای اضافی سبب کاهش فشار جزیی آب در محصولات احتراق شده که این امر موجب کاهش دمای شبنم آب می‌شود.