

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Facoltà di Ingegneria

Corso di Laurea in Ingegneria Aerospaziale

TERMOCHIMICA DI CPROPEP

LABORATORIO DI PROPULSIONE AEROSPAZIALE

Docente: Daniele PAVARIN

Francesco BARATO

Nicola CHIEREGHIN

Sara GALLIAN

Denis ZANUTTO

Anno Accademico 2006-2007

Questo breve articolo si propone come un riferimento per facilitare l'uso del programma *Cpropep*. L'obiettivo è di fare una sintesi dei concetti che sottintendono il funzionamento del software. Per una più ampia esposizione degli argomenti trattati si consiglia di consultare i riferimenti bibliografici indicati.

I codici termochimici vengono utilizzati per determinare la composizione e le proprietà termodinamiche di un sistema all'equilibrio.

Quando una reazione chimica si svolge in ambiente chiuso¹, a partire dall'istante iniziale si osserva una diminuzione progressiva del numero di moli dei reagenti e parallelamente un aumento di quelle dei prodotti². Dopo un certo tempo (che può essere brevissimo o durare molto a lungo) le concentrazioni delle singole specie raggiungono valori che rimangono costanti nel tempo. Il sistema raggiunge uno stato di *equilibrio chimico*: se si mantiene costante la temperatura e non si perturba il sistema dall'esterno, la composizione di quest'ultimo rimane costante.

Ci sono due metodi principali per determinare la composizione all'equilibrio. Il primo impiega dei parametri che legano fra loro le concentrazioni (o le pressioni parziali dei gas) di prodotti e reagenti ad una specificata temperatura. Queste quantità vengono chiamate costanti di equilibrio.

Il secondo metodo considera invece una grandezza di stato chiamata energia libera. Quest'ultima è legata alla spontaneità di una trasformazione. Infatti una variazione negativa di energia libera indica che la reazione considerata avviene spontaneamente nel verso specificato dall'equazione chimica; se invece la variazione è positiva la reazione procede nel verso contrario. All'equilibrio l'energia libera raggiunge il valore minimo e la reazione si arresta. L'algoritmo dunque varia iterativamente la composizione della

¹un sistema si definisce chiuso quando non c'è scambio di materia tra di esso e l'ambiente (però può essere scambiata energia).

²i termini reagenti e prodotti possono avere due significati leggermente differenti: possono indicare (come in questo caso) rispettivamente i termini a sinistra e a destra di un'equazione termochimica oppure (come più avanti nell'articolo) le sostanze presenti prima e dopo la reazione. Le due definizioni coincidono nel caso di una reazione stechiometrica completa.

miscela fino a determinare quella corrispondente al minimo dell'energia libera. Nel caso di condizioni di temperatura e volume costanti viene solitamente impiegata l'energia libera di Helmholtz; se la reazione avviene a temperatura e pressione costanti (ed è questo il caso di maggior interesse) è più facile minimizzare l'energia libera di Gibbs. Oggigiorno la minimizzazione dell'energia libera è l'approccio preferito per la creazione di un codice termochimico. E' questo il caso dei codici sviluppati dalla NASA a cui si ispira in particolare *Cpropep*. Nel modello matematico di questo tipo di programmi i gas vengono considerati ideali per cui l'equazione di stato risulta:

$$\frac{P}{\rho} = nRT \quad (1)$$

dove R è la costante universale dei gas (8314.51 J/kmolK) ed n è il numero di moli per unità di massa della miscela (kmol/kg). Se il numero di moli è quello complessivo n corrisponde all'inverso della massa molare, altrimenti P diventa la pressione parziale della specie chimica considerata³.

L'entalpia di ogni specie chimica è composta dalla somma di un termine sensibile e di uno di formazione. Entrambi sono valutati in condizioni definite standard ($P = 1 \text{ atm}$). Per definizione, riferendosi ad una temperatura di 25°C (298.15 K):

$$H^o(T) = H^o(298.15) + [H^o(T) - H^o(298.15)] \quad (2)$$

L'entalpia standard di formazione ΔH_f^o di una sostanza corrisponde alla variazione di entalpia in seguito alla formazione di una mole di sostanza a partire dai suoi elementi in condizioni standard ad una specificata temperatura (solitamente 25°C). Si assume arbitrariamente che l'entalpia sensibile sia nulla a questa stessa temperatura: $H^o(298.15) = \Delta H_f^o(298.15)$. L'equazione (2) allora diventa:

$$H^o(T) = \Delta H_f^o(298.15) + [H^o(T) - H^o(298.15)] \quad (3)$$

³la notazione delle formule corrisponde a quella utilizzata in [3]; inoltre in seguito con V è indicato il volume specifico (m^3/kg).

La forma più stabile di un elemento in condizioni standard è chiamato stato di riferimento. Per tutti gli elementi nel loro stato di riferimento risulta $\Delta H_f^o(298.15) = H^o(298.15) = 0$.

Essendo i gas componenti la miscela termicamente perfetti, le grandezze di stato entalpia ed entropia sono funzione solo della temperatura:

$$\frac{H^o}{RT} = \frac{\int C_p^o(T) dT}{RT} \quad (4)$$

$$\frac{S^o}{R} = \int \frac{C_p^o(T) dT}{RT} \quad (5)$$

Per ogni specie chimica i calori specifici sono espressi attraverso dei polinomi funzione della temperatura:

$$\frac{C_p^o(T)}{R} = \sum a_i T^{q_i} \quad (6)$$

queste formule sono calibrate per determinati range di temperatura ed inoltre sono fatte in modo da essere continue al passaggio da un intervallo di validità ad un altro.

I calori specifici della miscela in equilibrio risultano somma di un contributo “frozen” (vedi successivamente) più un contributo di reazione:

$$c_{p,e} = c_{p,f} + c_{p,r} \quad (7)$$

il primo è dato dalla media pesata dei valori dei singoli gas componenti la miscela:

$$c_{p,f} = \sum_{j=1}^{NS} n_j C_{p,j}^0 \quad (8)$$

il secondo è legato alla variazione della composizione dovuto alle reazioni chimiche:

$$c_{p,r} = \sum_{j=1}^{NG} n_j \frac{H_j^0}{T} \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_P + \sum_{j=NG+1}^{NS} \frac{H_j^0}{T} \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_P \quad (9)$$

Alcune derivate prime calcolate dal codice sono le seguenti:

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_T = -1 + \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln P}\right)_T \quad (10)$$

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_P = 1 + \left(\frac{\partial \ln n}{\partial \ln T}\right)_P \quad (11)$$

come si può facilmente notare se si utilizza l'equazione di stato dei gas ideali le derivate a destra si annullano per il singolo gas ma non per l'intera miscela poiché per quest'ultima n non è costante.

Altri parametri utili ricavati sono il rapporto tra i calori specifici:

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (12)$$

e il parametro isoentropico:

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln \rho}\right)_s \quad (13)$$

$$\gamma_s = -\frac{\gamma}{\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_T} \quad (14)$$

utilizzato ad esempio per determinare la velocità del suono:

$$a = \sqrt{nRT\gamma_s} \quad (15)$$

La trattazione fino ad ora prevede che al variare delle condizioni al contorno l'equilibrio venga raggiunto istantaneamente, dunque che le velocità di reazione siano infinite (shifting equilibrium). Se invece le reazioni si considerano avvenire infinitamente lente la composizione (a combustione avvenuta) rimane fissa (frozen). Di conseguenza i termini di reazione legati alla variazione della composizione (cioè n nelle equazioni) sono nulli e le espressioni (10) (11) (14) diventano rispettivamente:

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_P = 1 \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln P}\right)_T = -1 \quad (17)$$

$$\gamma_s = \gamma \quad (18)$$

Analogamente anche i calori specifici sono costituiti solo dal primo contributo ($c_{p,r} = 0$), perciò la miscela si comporta complessivamente come un gas termicamente perfetto.

Per definire lo stato termodinamico di un sistema in equilibrio chimico è necessario specificare due grandezze di stato. E' questo quello che viene fatto utilizzando l'opzione di *Cpropep*: "Fixed pressure and temperature". Solitamente (ma non è obbligatorio) per semplicità vengono scelte due variabili che rimangono costanti durante la trasformazione. Nel caso di un propulsore aerospaziale in genere solo un parametro è considerato noto a priori (di solito la pressione). In questo caso si aggiunge l'ulteriore ipotesi che la camera di combustione rappresenti un sistema adiabatico, cioè che tutta l'energia liberata dalle reazioni venga assorbita dai prodotti. Una volta in grado di conoscere la composizione all'equilibrio per una fissata temperatura è necessario stabilire quale sia la temperatura raggiunta in camera di combustione a seguito delle reazioni. Per ottenere questa informazione si utilizza il "metodo del calore disponibile" (Available-Heat Method). Questo procedimento è composto dai seguenti passaggi:

1. L'algoritmo sceglie una temperatura di combustione (T_c) di primo tentativo (3800 K) e calcola la composizione all'equilibrio.
2. In seguito viene calcolato il calore reso disponibile dalla combustione:

$$\Delta H_{rxn}^o + \sum_j n_{j,reactants} \int_{T_{ref}}^{T_j} C_{p,j}^o dT = Q_{available} \quad (19)$$

dove ΔH_{rxn}^o è la differenza tra le entalpie di formazione di prodotti e reagenti:

$$\Delta H_{rxn}^o = \sum n_p \Delta H_{f,products}^o - \sum n_r \Delta H_{f,reactants}^o \quad (20)$$

3. Successivamente viene determinato il calore necessario a riscaldare i prodotti:

$$\sum_j n_{j,products} \int_{T_{ref}}^{T_c} C_{p,j}^o dT = Q_{required} \quad (21)$$

4. Essendo la combustione adiabatica i due calori devono coincidere in quanto l'entalpia complessiva deve rimanere costante. Si procede dunque iterativamente fino a convergenza abbassando la temperatura T_c se $Q_{required} > Q_{available}$ o aumentandola in caso contrario.

L'eguaglianza tra le equazioni (19) e (21) passando per la (20) è lecita in quanto l'entalpia è una funzione di stato, dunque la sua variazione non dipende dal percorso seguito per giungere allo stato finale a partire dallo stato iniziale. In questo caso, in accordo con la legge di Hess ⁴ si è considerato un percorso "fittizio"; si è infatti passati dallo stato iniziale a quello finale dapprima raffreddando i reagenti fino alla temperatura di riferimento, poi trasformando isotermicamente i reagenti in prodotti ed infine riscaldando quest'ultimi fino alla temperatura di fiamma. Nel caso particolare di *Cpropep* la temperatura dei reagenti non può essere specificata dunque, salvo eccezioni, essa è presa uguale a quella di riferimento, perciò l'integrale nell'equazione (19) è nullo e la reazione avviene sempre a partire da una temperatura di 298.15 K. Un caso particolare è quello dell'aria per la quale è possibile scegliere tra alcuni valori preimpostati di temperatura. Dato che il metodo si basa semplicemente su di un bilancio energetico tra lo stato finale e quello iniziale esso è indipendente dal fatto che la reazione sia spontanea o necessiti di un'attivazione.

In conclusione vengono riassunte sinteticamente le quattro opzioni di *Cpropep*:

1. Adiabatic flame temperature: ipotesi di equilibrio chimico, combustione adiabatica.

⁴Questo è l'enunciato della legge di Hess: "in una reazione chimica l'effetto termico a pressione costante è indipendente dagli stati intermedi attraverso i quali la reazione passa (o si immagina che passi), ma dipende solo dalle condizioni in cui si trovano i reagenti iniziali ed i prodotti finali".

2. Frozen equilibrium: ipotesi frozen, combustione adiabatica più calcolo dell'ugello
3. Shifting equilibrium: ipotesi di equilibrio chimico, combustione adiabatica più calcolo dell'ugello
4. Fixed pressure and temperature: ipotesi di equilibrio chimico, temperatura e pressione fissate.⁵

Mentre nell'ipotesi di combustione adiabatica è necessario specificare almeno un ossidante ed un riducente altrimenti la reazione (chiamata appunto ossidoriduzione) non può avvenire (ed il programma converge correttamente alla temperatura iniziale o segnala un output di errore per ragioni numeriche), nel caso 4 si possono specificare tra i reagenti anche solo ossidanti o combustibili, in quanto il concetto di equilibrio chimico è sempre valido (anche per una singola specie, ad esempio l'ossigeno a temperatura molto elevata può dar luogo alla formazione di ozono, può dissociarsi e/o ionizzarsi). Infine si sottolinea il fatto che il programma è ottimizzato principalmente per trattare specie gassose. Le specie condensate eventualmente presenti tra i prodotti si considerano avere volume trascurabile rispetto alla fase gassosa. Per questo non si garantisce la bontà dei risultati nei casi in cui si preveda che tra i prodotti sia presente una fase condensata rilevante (ad esempio nella combustione di una quantità consistente di combustibile solido con poco ossidante).

⁵(ovviamente se la temperatura selezionata è proprio quella di combustione le modalità 1 e 4 porgono gli stessi risultati)

Bibliografia

- [1] Ronald Humble. *Space Propulsion Analysis and Design*.
- [2] Rino A. Michelin, Andrea Munari. *Fondamenti di Chimica per le Tecnologie*.
- [3] S.Gordon, B.J.McBride. *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications*. I. Analysis. Complex Chemical Equilibrium.pdf