

МИНИСТЕРСТВО АВИАЦИОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СОЮЗА ССР
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ № 1

**РАСЧЕТЫ
ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ
ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный

ИЗДАТЕЛЬСТВО БЮРО НОВОЙ ТЕХНИКИ

1947

РАСЧЕТЫ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ и А. И. ПОЛЯРНЫЙ

ВВЕДЕНИЕ

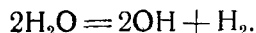
Тепловые процессы, протекающие при высоких температурах, имеют широкое распространение в современной технике. Особенно большую роль эти процессы играют в реактивных двигателях, в которых тепловая энергия газовой смеси при высокой температуре непосредственно превращается в кинетическую.

Тепловые процессы при указанных температурах имеют ряд особенностей. Изменение температуры и давления смеси неизбежно связано с изменением ее химического состава в силу диссоциации отдельных компонентов смеси. Расчет энергетического баланса процесса становится более сложным, чем в случае недиссоциированной смеси. Усложняется и определение термодинамических характеристик смеси.

Данная в свое время Шюле [1, 2] методика расчета тепловых процессов при высокой температуре в настоящее время явно устарела по следующим причинам:

1. Совершенно не учитывалась диссоциация воды с образованием свободных радикалов гидроксила (ОН), которая в действительности, как установлено последующими исследованиями, имеет даже большее значение, чем диссоциация на кислород и водород [3].

В продуктах сжигания топлива с теоретическим количеством кислорода диссоциация воды протекает практически по реакции¹



2. При расчете не учитывается смещение равновесий диссоциации воды и углекислоты, происходящее вследствие диссоциации водорода и кислорода на атомы. Диссоциация кислорода на атомы Шюле вообще не учитывалась в связи с неправильным выбором значения теплоты диссоциации.

3. Сами значения термодинамических величин, приводимые Шюле (полученные по взрывному методу), не соответствуют действительности.

Указанные недочеты относятся также к работе Ф. Л. Якайтиса [4], базировавшегося в своих расчетах на работах Шюле.

Успешное развитие в последующие годы статической физики и квантовой механики позволило высчитать с большой достоверностью и точностью по спектроскопии молекул термодинамические функции ряда атомов, молекул и радикалов. Такие расчеты были проделаны американскими авторами. Численные значения внутренней энергии молекул и констант равновесия обратимых реакций диссоциации протабулированы в интервале 0—3000° К, а для некоторых веществ и до 3500—5000° К с интервалом 200°. Сводка таких величин для основных газов, имеющих значение в процессах горения, дана Льюисом и Эльбе [5, 6]. В последующих американских работах были вычислены константы равновесия для различных равновесных реакций между следующими компонентами: CH_4 , H_2 , C , CO , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_6H_{12} .

Рассмотрение химического равновесия при наличии нескольких реакций (реакции водяного газа, диссоциации воды и углекислоты, образования гидроксила и окиси азота, диссоциации водорода, кислорода и азота на атомы) приводит к алгебраическим уравнениям высокой степени. Как известно, число корней уравнения равно его степени. Я. Б. Зельдовичу [7] удалось в общем виде доказать, что уравнения химического равновесия имеют всегда лишь одно такое решение, при котором все определяемые концентрации или парциальные давления вещественны и положительны. Поэтому решение, удовлетворяющее уравнениям, является в то же время единственным, независимо от способа нахождения решения.

¹Так, например, при сгорании октана с воздухом в 1 моле продуктов сгорания при 3000° К и p имеем 0,0472 молей ОН и 0,0217 молей H_2 при 0,0695 молях H_2O . Молярное отношение ОН к H_2 рс

В работе Э. Юсти [8] можно найти сводки новых значений c_p , K и других констант. Однако методика расчета остается несовершенной. Так, например, В. Иост [9] в одной из своих последних работ дает довольно сложную методику расчета тепловых процессов, и то только для частных случаев, причем многие необходимые для расчета константы отсутствуют.

О. Лютц и Ф. Вольф [10] предложили выражать удельную теплоемкость идеальных газов через выражение:

$$L_p = f_1(\theta) + \beta f_2(\theta).$$

Функции $f_1(\theta)$ и $f_2(\theta)$ представляют собой одинаковые для всех газов функции, которые определяются эмпирически. Величина β представляет собой константу, характеризующую рассматриваемый газ.

Для смесей

$$\beta = \frac{\sum n_i \beta_i}{\sum n_i},$$

где n_i — число молей и β_i — коэффициент β каждого единичного газа.

Таким образом, метод Лютца дает возможность с известной точностью определять термические свойства газа, располагая одной единственной константой.

Если указанный способ расчета и имеет некоторые преимущества перед другими при его применении до $1400-1600^\circ$, то распространение данного метода до температур до 3000° , как это делают О. Лютц и В. Неггерат [11], уже не может быть оправдано.

Этими авторами были составлены таблицы и диаграммы (теплосодержание—температура, энтропия—температура), конечные температуры адиабатического процесса и перепады энтальпии для H_2 , N_2 , CO , NO , O_2 , H_2O , CO_2 и NH_3 . Однако отсутствие учтенными авторами диссоциации рассматриваемых газов, при составлении указанных таблиц и диаграмм, исключает использование последних в тепловых расчетах при высокой температуре.

Не в пользу применения подобного рода таблиц говорит также и то обстоятельство, что часть теплоемкости какой-либо смеси, зависящей от диссоциации, нельзя представить суммой отдельных вкладов теплоемкости смеси.

Известный интерес представляет работа Р. Штейна [12], в которой автор приводит результаты следующих расчетов: химический состав продуктов сгорания, $I-T$ и $I-p$ диаграммы, определение площади критического сечения сопла, скорости истечения из сопла—для продуктов сгорания нефти в кислороде при различных избытках окислителя и давлениях. Из результатов работ Штейна следует отметить, что максимальные скорости истечения продуктов сгорания из сопла получаются при значении $\alpha \cong 0,8$.

Своеобразную методику расчета адиабатического истечения с переменными теплоемкостями дает Д. А. Франк-Каменецкий [13].

Применение энтропийных диаграмм, построенных с учетом диссоциации, дано в работе Эберхардта, Хершея и Хоттеля [11] для расчета двигателей внутреннего сгорания, однако методику расчета эти авторы не приводят.

Изложенное побудило авторов настоящей работы подробно рассмотреть методику тепловых расчетов применительно к высоким температурам.

В основу настоящей работы положены современные значения термодинамических функций отдельных атомов, молекул и радикалов. В главе I даны принципы расчета термодинамических данных по спектроскопии молекул, методика интерполяции и экстраполяции отдельных констант, а также особенности применения последних в том или ином расчете.

Отправной точкой любого теплового расчета является определение химического состава продуктов сгорания при низкой температуре; методика определения дана во введении настоящей работы.

Химический состав и выражения термодинамических функций смеси, справедливые при высоком давлении, целесообразно рассматривать как первое приближение при установившемся состоянии, когда имеет место диссоциация. В этом случае дальнейший расчет определит зависящее от диссоциации изменение состава, энтальпии, энтропии и удельного объема. Из вида уравнений равновесия реакций диссоциации следует, что связанные с диссоциацией эффекты пропорциональны дробной отрицательной степени давления. Указанная зависимость положена в основу интерполяции энтальпии, энтропии и удельного объема диссоциированной смеси по давлению.

Расчет термодинамических функций по интерполяционным уравнениям по точным результатам не уступает прямым методам расчета, однако сильно упрощает самый расчет.

В соответствии с вышеизложенным в главе III дана методика расчета химического состава и термодинамических функций при высоком давлении, а в главе IV—методика расчета при низких и средних значениях давлений. В IV главе указан также метод интерполяции термодинамических функций по давлению.

Конечной целью предлагаемой работы является точный и надежный метод термодинамического расчета различных двигателей, работающих при высокой температуре (например, для смеси спирт — кислород). Ниже приведены два различных метода расчетов найденным ранее термодинамическим функциям рабочей смеси:

1) расчет термодинамических характеристик двигателей при помощи $I-S$ диаграммы (глава V),

2) расчет термодинамических характеристик методом „избранных точек“ (глава VI).

Метод расчета термодинамических характеристик двигателей при помощи $I-S$ диаграммы, которому предшествуют расчет и построение $I-S$ диаграммы, может быть рекомендован в тех случаях, когда требуется произвести большое количество термодинамических расчетов для продуктов сгорания с каким-либо одним начальным составом.

Если же задача сводится к производству одного-двух термодинамических расчетов, то может быть рекомендован второй способ, а именно: расчет методом „избранных точек“.

Для большей наглядности каждый раздел работы снабжен соответствующими примерами (напечатанными петитом).

При составлении работы имелось в виду создание надежной методики термодинамического расчета в основном для реактивных двигателей. Это общее направление нашло свое отражение в выборе расчетных примеров.

Вместе с тем изложенная ниже методика теплового расчета может быть применена не только к расчетам жидкостного, воздушного или порохового реактивных двигателей, но может быть использована также при расчете двигателя внутреннего сгорания, горения взрывчатых веществ, в сварочном деле, некоторых металлургических процессах и т. п.

1. ИСХОДНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

1-1. Принцип расчета термодинамических данных по спектроскопическим константам молекул

Классическая кинетическая теория газов, развитая Максвеллом и Больцманом, позволила сделать первые шаги в теории теплоемкости газов. Из кинетической теории следует, что средняя энергия поступательного движения молекулы по каждой координате

x, y, z) равна $\frac{1}{2} kT$. Следовательно, полная энергия поступательного движения равна $\frac{3}{2} kT$, или, в пересчете на граммолекулу, $\frac{3}{2} RT$.

Для одноатомного газа этим исчерпывается расчет энергии; вывод кинетической теории в этом случае отлично согласуется с опытом. Последовательное применение классической теории к многоатомным молекулам приводит к следующим выводам: кинетическая энергия каждого атома в молекуле равна $\frac{3}{2} kT$; таким образом, полная кинетическая энергия атомов в молекуле равна $\frac{3}{2} nkT$, где n — число атомов в молекуле. Однако тепловое движение приводит также к тому, что средняя потенциальная энергия молекулы

показывается больше минимального значения потенциальной энергии на величину $\frac{m}{2} kT$, где m — число переменных, определяющих взаимное расположение атомов в молекуле.

Минимального значения потенциальная энергия достигает в том состоянии, в котором атомы находятся в равновесии; именно в таком состоянии молекула находится при абсолютном нуле температуры, когда атомы покоятся. Следовательно, полный избыток энергии кинетической и потенциальной молекулы при температуре $T^\circ K$ над энергией при

равен $\left(\frac{3n}{2} + \frac{m}{2}\right) kT$, на граммоль это дает энергию $\left(\frac{3n}{2} + \frac{m}{2}\right) RT$ и теплоемкость $c_v = \left(\frac{3n}{2} + \frac{m}{2}\right) R$.

Как определить число m ? Для того, чтобы задать положение n атомов в пространстве, необходимо указать $3n$ переменных (например, $3n$ координат всех атомов в прямоугольной системе координат или какие-нибудь $3n$ функции этих $3n$ координат). Но эти

переменные определяют в действительности не только взаимное расположение атомов (из которого зависят их взаимодействие и потенциальная энергия молекулы), но и расположение всей молекулы в пространстве. Для определения величины m из $3n$ надо вычесть

число переменных, определяющих расположение молекулы: 3 координаты центра тяжести молекулы и 3 угла, определяющих поворот молекулы в пространстве; в случае линейной

молекулы, все атомы которой в положении равновесия находятся на одной прямой, для задания поворота молекулы достаточно двух углов. Отсюда получаем:

$$m = 3n - 6 \text{ (в общем случае),}$$

$$m = 3n - 5 \text{ (для линейной молекулы).}$$

Рассмотрим важнейшие примеры:

1) для двухатомной молекулы $m = 3n - 5 = 1$, классическая теория в этом случае дает $c_v = \frac{7}{2} R$;

2) для трехатомной линейной молекулы (например, CO_2) $m = 3n - 5 = 4$, ожидаемое значение $c_v = \frac{13}{2} R$;

3) для нелинейной, изогнутой трехатомной молекулы (примером которой может служить молекула воды) $m = 3n - 6 = 3$, $c_v = 6R$;

наконец, 4) для твердого тела, которое можно рассматривать как молекулу с очень большим числом n , теория дает $m \cong 3n$, $c_v = 3nR$ — на все тело с n атомами, или на один грамматом $c_v = 3R$.

Все эти предсказания кинетической теории оправдываются на опыте значительно хуже, чем в случае одноатомного газа. Так, например, теплоемкость двухатомных молекул при комнатной температуре равна $c_v = \frac{5}{2} R$: дело обстоит так, как будто нет никакого движения атомов относительно друг друга, и расстояние между ними (от которого зависит потенциальная энергия) не меняется.

Теплоемкость трехатомных молекул также оказалась меньше предсказанной и при этом сильно зависящей от температуры. Так, для CO_2 при 0°C $c_v = 6,68$, при 600°C $c_v = 9,99$ (по теории $c_v = \frac{13}{2} R = \frac{13}{2} 1,986 = 12,90$), для H_2O при 0°C $c_v = 6,18$, при 600°C $c_v = 7,17$ (по теории $c_v = 6R = 11,9$).

Для твердого тела выводы теории оказались справедливыми для большинства тел; они совпадают с эмпирическим законом Дюлонга и Пти, сформулированным еще в 1818 г. Однако при низких температурах измерения показали и в этом случае значительные отступления, причем теплоемкость падала до сотых и тысячных долей теоретического значения.

Создание электронной теории поставило вопрос о причине отсутствия связи между движением электронов и величиной теплоемкости.

Только квантовая теория позволила исчерпывающим образом объяснить все вопросы в теории теплоемкости газов.

Согласно квантовой теории, каждая система, например, атом или молекула, может иметь только определенные дискретные значения энергии $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3 \dots$; эти значения мы расположим в возрастающем порядке: $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \epsilon_3 \dots$. Промежуточные значения энергии (например, $\epsilon, \epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2$) невозможны; иначе говоря, система не может находиться в состоянии, энергия которого не отвечает одному из перечисленных дозволённых значений.

Если система переходит из одного состояния в другое при испускании света, то получается один квант света, энергия которого ξ равна разности энергий системы до и после испускания, например, $\xi = \epsilon_4 - \epsilon_3$ — для перехода из четвертого в третье состояние. Частота ν и длина волны λ испускаемого света связаны с энергией Кванта соотношением Планка:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \xi,$$

где h — константа Планка, равная $6,5 \cdot 10^{-27} \text{ г см}^2/\text{сек}$.

Для рассмотренного выше примера

$$\lambda_{4,3} = \frac{hc}{\epsilon_4 - \epsilon_3}.$$

Поэтому изучение длин волн в спектре излучения атомов и молекул позволяет определить все возможные значения энергии: $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots$.

При заданной температуре T отношение числа атомов или молекул, имеющих энергию ϵ_2 , к числу атомов или молекул, имеющих энергию ϵ_1 , равно $e^{-\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{kT}}$. Эта формула отвечает обобщению на случай отдельных состояний распределения молекул по энергии, найденного Максвеллом и Больцманом в классической теории.

Таким образом, числа молекул N_1, N_2, \dots в различных состояниях 1, 2, ... даются выражениями:

$$N_1 = Ae^{\frac{-\epsilon_1}{kT}}, \quad N_2 = Ae^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} \text{ и т. д.}$$

Очевидно, что эти формулы удовлетворяют выписанному выше отношению чисел молекул с различными энергиями. Множитель A найдем, сопоставляя выражения N_1, N_2 и т. д. с полным числом рассматриваемых молекул N :

$$N = N_1 + N_2 + \dots = A \left(e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots \right) = AZ.$$

$$A = \frac{N}{Z},$$

где символом Z обозначена сумма величин, стоящих в скобках:

$$Z = e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots$$

Таким образом:

$$N_1 = \frac{Ne^{\frac{-\epsilon_1}{kT}}}{Z}, \quad N_2 = \frac{Ne^{\frac{-\epsilon_2}{kT}}}{Z} \text{ и т. д.}$$

Легко определить теперь среднюю энергию молекул $\bar{\epsilon}$:

$$\bar{\epsilon} = \frac{N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 + \dots}{N} = \frac{\epsilon_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \epsilon_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots}{Z}.$$

Сумму величин, стоящую в числителе дроби, можно выразить через Z . Составим производную величины Z по температуре путем почленного дифференцирования ряда:

$$\frac{dZ}{dT} = \frac{\epsilon_1}{kT^2} e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \frac{\epsilon_2}{kT^2} e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots,$$

или

$$kT^2 \frac{dZ}{dT} = \epsilon_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}} + \epsilon_2 e^{\frac{-\epsilon_2}{kT}} + \dots = \bar{\epsilon}Z.$$

Откуда¹

$$\bar{\epsilon} = \frac{kT^2}{Z} \frac{dZ}{dT} = kT^2 \frac{d \ln Z}{dT}.$$

Два выражения для величины $\bar{\epsilon}$, приведенные выше, решают принципиальную сторону вычисления энергии системы, подчиняющейся квантовой теории и имеющей дискретные энергетические уровни.

В простых предположениях о законе взаимодействия атомов в двухатомной молекуле квантовая теория приводит к выводу, что колебательная энергия молекулы может изменяться лишь на величины кратные $h\nu$, где ν — частота колебаний — постоянная величина. Следовательно,

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 + h\nu, \quad \epsilon_3 = \epsilon_1 + 2h\nu, \quad \epsilon_4 = \epsilon_1 + 3h\nu.$$

В этом случае ряд для Z представляет собой бесконечную убывающую геометрическую прогрессию, сумма которой равна

$$Z = \frac{e^{\frac{-\epsilon_1}{kT}}}{1 - e^{\frac{-h\nu}{kT}}}.$$

¹ В учебниках статической физики доказывается, что величина $-kT \ln Z$ равна свободной энергии; формула для $\bar{\epsilon}$, выведенная нами элементарно, вполне согласуется с этим. Действительно, если

$$F = E - TS = -kT \ln Z,$$

то

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \quad E = F + TS = -kT \ln Z + T \frac{\partial}{\partial T} kT \ln Z = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

Вычисление средней энергии и колебательной теплоемкости в этом случае также удастся довести до конца:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + \frac{h\nu}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \varepsilon_1 + \frac{k\Theta e^{-\frac{\Theta}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}},$$

где $\Theta = \frac{h\nu}{k}$ — характеристическая температура и

$$C_{\text{колеб}} = \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} = \frac{(h\nu)^2 e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{kT^2 (1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})^2} = k \frac{\Theta^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{\Theta}{T}}}{(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}})^2}.$$

Эти формулы, принадлежащие Альберту Эйнштейну, хорошо описывают основные особенности колебательной части теплоемкости двухатомных газов: при температуре ниже Θ колебательная теплоемкость мала; при высокой температуре ($T > \Theta$) колебательная теплоемкость равна k на одну молекулу или R — на граммоль. Приводим таблицу теплоемкости при различных значениях отношения $\frac{T}{\Theta}$:

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	4
$\frac{C_{\text{колеб}}}{R}$	0,022	0,303	0,724	0,928	0,979	0,9995

Приводим также таблицу значений характеристической температуры Θ для нескольких молекул:

Молекула	H ₂	N ₂	O ₂	CO	NO
$\Theta^\circ\text{K}$	6100	3340	2230	3070	2690

Таким образом, изложенная теория в согласии с опытом показывает, что при температуре 300—600°K теплоемкость двухатомных молекул практически равна $\frac{5}{2}R$, поскольку колебания атомов не возбуждены.

В случае многоатомных молекул возможны колебания различной частоты и соответственно энергия представляет собой сумму поступательной энергии $\left(\frac{3}{2}RT\right)$, энергии вращения (RT — для линейной молекулы, $\frac{3}{2}RT$ — для нелинейной молекулы) и энергии колебаний различного типа, которая выражается суммой членов типа $\frac{R\Theta_i}{1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}}}$ с различ-

ными значениями величины Θ_i для колебаний различных частот; теплоемкость также складывается из поступательной, вращательной и колебательной — для различных частот.

Так, у CO₂ есть четыре типа колебаний, у одного из них $\Theta_1 = 1890^\circ$, у другого $\Theta_2 = 3360^\circ$ и у третьего и четвертого $\Theta_3 = \Theta_4 = 954^\circ$, так что

$$c_{v \text{ CO}_2} = R \left[\frac{5}{2} + \frac{1890^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{1890}{T}}}{(1 - e^{-\frac{1890}{T}})^2} + \frac{3360^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{3360}{T}}}{(1 - e^{-\frac{3360}{T}})^2} + 2 \frac{954^2}{T^2} \frac{e^{-\frac{954}{T}}}{(1 - e^{-\frac{954}{T}})^2} \right].$$

При температуре 312°K отдельные члены находятся в следующем соотношении:

$$c_{v \text{ CO}_2} = R(2,5 + 0,086 + 0,002 + 2 \cdot 0,483) = 3,55 R.$$

У молекулы H_2O есть три типа колебаний:

$$\Theta_1 = 2290^\circ, \Theta_2 = 5160^\circ, \Theta_3 = 5360^\circ.$$

При 500°K

$$c_{v, \text{H}_2\text{O}} = R(3 + 0,213 + 0,003 + 0,002) = 3,22 R.$$

Теория объясняет отсутствие электронной теплоемкости при обычных температурах: разность энергии между состояниями с различными энергиями электронов весьма велика (Θ порядка $10\,000 - 100\,000^\circ$), так что $e^{-\frac{\Theta}{T}}$ ничтожно мало. Исключения встречаются редко. Таким исключением является молекула окиси азота: она имеет два различных электронных уровня, разность энергии между которыми отвечает $\Theta = 180^\circ$.

В этом случае

$$Z = 1 + e^{-\frac{180}{T}}, \quad \bar{\epsilon} = \frac{180}{1 + e^{-\frac{180}{T}}},$$

$$C_{\text{электр}} = k \frac{\left(\frac{180}{T}\right)^2}{\left(1 + e^{-\frac{180}{T}}\right)^2}.$$

Электронная теплоемкость окиси азота при температуре $120 - 140^\circ\text{K}$ составляет около $0,25$; при повышении температуры она уменьшается.

Приведенные формулы относятся к простейшим случаям. В настоящее время они играют роль первого приближения, в точных расчетах учитывается истинное распределение уровней, которое несколько отличается от простейших предположений; исходные данные доставляют спектроскопические измерения. В общем случае при заданных $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ сумму Z не удастся выразить простой формулой, и численные расчеты становятся более трудными. Однако это обстоятельство не меняет принципиальной стороны дела.

Квантовая теория привела также к полному выяснению вопроса об энтропии газа и химическом равновесии.

Представление о том, что энтропия представляет собой меру вероятности рассматриваемого состояния было введено еще Больцманом.

$$S = k \ln W.$$

Термодинамическую вероятность W мы можем точно определить только в случае системы, для которой (принципиально) можно перечислить возможные состояния, т. е. для системы, имеющей отдельные обособленные друг от друга состояния. Вероятность $W = 1$, если система находится на одном определенном уровне: с таким положением мы встречаемся при абсолютном нуле температуры, когда система находится на уровне с наименьшей энергией. При этом $\ln W = 0$, $S = 0$, что и составляет сущность тепловой теоремы Нернста. При температуре, отличной от нуля, система с различной вероятностью может находиться в различных состояниях, термодинамическая вероятность $W > 1$, $S > 0$. В расчете энтропии существенно, что и поступательная энергия молекулы может принимать лишь отдельные значения („квантована“). Значения эти расположены весьма близко одно от другого, так что все расчеты энергии и теплоемкости, сделанные в классической теории в предположении, что возможны все значения энергии (непрерывный ряд состояний), остаются в силе; однако в расчете числа состояний вероятности W и энтропии S , величина энергетических ступенек — как бы малы они ни были — оказывается существенной.

Для одного граммота одноатомного газа, занимающего объем v , расчет дает следующую формулу:

$$S = R \ln \frac{(2 \pi m k T)^{3/2} v e^{5/2}}{h^3 N},$$

или:

$$S = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln v + \frac{5}{2} R - 16,024 \text{ кал/моль град},$$

где m — масса одной молекулы,

M — атомный вес,

N — число Авогадро.

Переходя от объема к давлению ($v = \frac{RT}{P}$), найдем (давление P выражено в атмосферах):

$$S = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R - 7,267.$$

В случае многоатомных газов к этому выражению добавляются еще следующие составляющие:

а) Энтропия вращения, равная

$$R \ln \frac{8 \pi^2 A k T e}{h^2}$$

в случае двухатомной или линейной молекулы (A — момент инерции) или

$$a_1) \quad R \ln \frac{8 \pi^2 (2 \pi k T)^{3/2} (A_1 A_2 A_3)^{3/2} e^{3/2}}{h^3}$$

в случае изогнутой молекулы с тремя различными моментами инерции. Значения величин A или A_1, A_2, A_3 конкретных молекул определяются путем изучения их спектров.

б) Энтропия колебательного движения для каждого типа колебаний, частота которого характеризуется величиной Θ_i . Слагаемое в энтропии:

$$S_i = R \left[\frac{\frac{\Theta_i}{T} e^{-\frac{\Theta_i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}}} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_i}{T}} \right) \right].$$

в) В том случае, если молекула в состоянии наименьшей энергии может находиться в нескольких электронных состояниях (число их обозначим a) равной энергии, но различных, например, по направлению магнитного момента, молярная энтропия увеличивается на величину $R \ln a$.

Величина a равна 3 для молекулы O_2 , 4 — для атома N и т. д. Для большинства молекул ($CO, N_2, H_2, H_2O, CO_2, CH_4, NH_3$) $a = 1$, а соответствующее слагаемое в выражении энтропии равно нулю.

г) В случае симметричной молекулы энтропия должна быть уменьшена на величину $R \ln b$, где b обозначает число симметрий: $b = 2$ для двухатомных молекул из одинаковых атомов (H_2, N_2, O_2) и молекул с двумя симметрично расположенными одинаковыми атомами (OCO или CO_2 ; HOH или H_2O), $b = 3$ для NH_3 .

Уменьшение энтропии указывает на то, что действительное число различных состояний системы меньше в b раз, по сравнению с расчетом для несимметричной молекулы.

Зная энтропию и энергию газа, мы легко по формулам термодинамики находим свободную энергию и химический потенциал вещества, т. е. все необходимые величины для расчета химических равновесий.

Приведенный краткий обзор отнюдь не претендует ни на строгость выводов, ни на полноту изложения. Его единственной целью было описание основных положений современного расчета термодинамических величин, его исходных данных и характера результатов.

1-2. Энтальпия газов

Американские авторы, пользуясь экспериментальными сведениями об энергетических уровнях молекул, произвели расчеты термодинамических функций газов. В книге Льюиса и Эльбе [5] приведена таблица внутренней энергии газов (см. табл. 1 приложения); за нуль энергии для каждого газа выбрана энергия при абсолютном нуле, вычисленная в предположении отсутствия конденсации при охлаждении (H_2O, CO_2) или отсутствия химических реакций (H, OH, O, N). Для того, чтобы перейти к энтальпии газа, к каждой цифре таблицы прибавляем RT , где $R = 1,986 \text{ кал/моль град}$. По закону Клапейрона

$$I = E + pv = E + RT.$$

Таблица позволяет найти запас физического тепла газовой смеси, однако наряду с физическим теплом смесь имеет и химическую энергию, зависящую от возможности протекания химических реакций превращения менее устойчивых веществ в более устойчи-

вые. Для учета химической энергии необходимо задать те химические соединения, энергию которых при абсолютном нуле мы примем за начало шкалы отсчета энергии, т. е. те соединения, химическая энергия которых принята за нуль. За такие соединения приняты: CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 . Такой способ отсчета является совершенно естественным при наличии в смеси избытка кислорода, так как в этом случае при охлаждении газа все соединения переходят именно в перечисленные выше четыре соединения.

При недостатке кислорода указанный выше способ отсчета химической энергии нуждается в обосновании, так как состав смеси делает невозможным превращение при охлаждении до 0°K ее в четыре соединения (CO_2 , H_2O , O_2 и N_2). Выбранный способ сводится к мысленному добавлению к смеси кислорода при абсолютном нуле температуры и дожиганию газовой смеси с добавленным кислородом до сведения смеси к трем газам: CO_2 , H_2O , N_2 . Очевидно, что такая система отсчета равноправна с любой другой. Действительно, нас всегда интересует не абсолютное значение энергии, а ее изменение, или разность энергии двух состояний. По закону Гесса разность энергий сжигания в добавленном кислороде двух смесей равна разности их энергий; поэтому можно под химической энергией понимать энергию превращения в CO_2 , H_2O , O_2 и N_2 также и в том случае, когда кислорода в смеси не хватает и для такого превращения кислород необходимо добавить, при этом без добавки кислорода химическая энергия смеси не обращается в ноль даже в состоянии полного химического равновесия при абсолютном нуле; однако это обстоятельство не мешает расчетам.

Энергии образования различных веществ из CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 находим, комбинируя известные теплоты реакций, приведенные также у Льюиса и Эльбе, например: для расчета энергии атома Н складываем половину энергии диссоциации воды с образованием молекулярного водорода и кислорода и половину энергии диссоциации молекулярного водорода на атомы. Полную энтальпию смеси найдем, умножая количество каждого компонента на сумму его химической энергии при абсолютном нуле Q и энтальпии, отсчитанной от абсолютного нуля.

В табл. 2 (см. приложение) везде приведена именно эта сумма:

$$I_{\text{полное}} = Q + E + RT.$$

В тех случаях, когда таблицы Льюиса доходят лишь до 3000° , экстраполяция к 3200 и 3400° проделана нами по методу конечных разностей в предположении постоянных двух разностей. Плавность кривой $I(T)$ оправдывает такой способ.

1-3. Константы химического равновесия

Константы химического равновесия также взяты из сводки Льюиса и Эльбе [6]. Ряд констант, у Льюиса и Эльбе не имеющих, найден путем несложных алгебраических преобразований известных констант, например¹:

$$K_5 = \frac{N^4 \sqrt{O_2}}{\sqrt{H_2O}} = \frac{N}{\sqrt{H_2}} \frac{\sqrt{H_2} \sqrt{O_2}}{\sqrt{H_2O}} = K_{12} \sqrt{K_4}.$$

Такие константы являются производными: те 13 констант, которыми мы пользуемся, могут быть сведены к 6 независимым константам, например:

$$\frac{\text{CO} \sqrt{O_2}}{\text{CO}_2}, \frac{H_2 \sqrt{O_2}}{H_2O}, \frac{\text{OH} \sqrt{H_2}}{H_2O}, \frac{N}{\sqrt{H_2}}, \frac{O}{\sqrt{O_2}}, \frac{N}{\sqrt{N_2}};$$

и, например, величина парциального давления атомного водорода п. д.² Н при заданных п. д. O_2 и H_2O могла бы быть вычислена через расчет п. д. H_2 по K_4 и диссоциации H_2 по K_{12} . Однако введение „производных констант“, ничего не меняя в существе дела, облегчает вычисления.

Одни константы (например, диссоциации двухатомных газов) вычислены авторами оригинальных работ для температуры до 5000 — 6000° . Нахождение их значений при 3200 и 3400° совершается простой интерполяцией.

Константы реакций H_2O и CO_2 вычислены лишь до 3000° . Их экстраполяция производится с помощью термодинамического соотношения (1-3-1):

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}; \quad \frac{K(T_1)}{K(T_2)} = \exp \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \frac{Q}{R} \right), \quad (1-3-1)$$

¹ Обозначения констант даны в табл. 3 и 4 приложения.

² п. д.—сокращение слов „парциальное давление“.

где величина Q — теплота реакции — вычисляется по таблицам энтальпий, как разность энтальпии веществ, вступающих в реакцию, и энтальпии продуктов реакции.

Значения всех этих констант помещены в табл. 3 и 4 (см. приложение).

1-4. Энтропия газов

В числе термодинамических функций, вычисляемых по спектроскопическим данным, имеется и энтропия газов. Вычисление абсолютного значения энтропии и согласие его с измеренным по теплоемкости на основе теоремы Нернста является важным подтверждением современных теорий.

Приводимые таблицы заимствованы в основном из статьи Хоттеля и Эберхардта [14]. Отличие таблиц этих авторов от результатов оригинальных расчетов связано с тем, что энтропия CO_2 , O_2 , H_2O и N_2 при 300°C и 1 атм положена равной нулю, что изменило на соответствующую величину (равную S при 300° , 1 атм) все другие значения энтропии.

При интерполяции и экстраполяции приведенных у Хоттеля и Эберхардта данных использовано термодинамическое соотношение:

$$\frac{dS_e}{dT} = \frac{1}{T} \frac{dI}{dT}. \quad (1-4-1)$$

Для расчета энтропии атомного азота (при S_e^{N} при $T = 300^\circ$ и $p = 1 \text{ атм}$) использовано термодинамическое соотношение между константой химического равновесия, тепловой реакцией и изменением энтропии при реакции:

$$\ln K = -\frac{\Delta I}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (1-4-2)$$

При проверке по уравнению (1-4-2) значений энтропии для ряда газов оказалось, что для атомарного водорода между вычисленными величинами энтропии и приведенными у Хоттеля и Эберхардта имеются расхождения. Проверка данных по первоисточникам указала на ошибку, допущенную Хоттелем и Эберхардтом. В связи с этим в табл. 5 приложения помещены исправленные нами значения величины энтропии атомарного водорода.

1-5. Энтальпия исходных веществ

Рассмотренные выше диссоциирующие смеси газов являются продуктами горения топлив с окислителями; начальное состояние их определяется давлением в топке и температурой горения. Энтальпия продуктов горения в топке до их охлаждения и расширения равна энтальпии поступающих в топку исходных веществ¹.

Для расчета начального состояния продуктов горения и, в частности, для расчета температуры горения необходимо определить энтальпию исходных веществ (топлива и окислителя в количествах, приходящихся на 1 кг смеси) в той же системе отсчета, в которой выражена нами энтальпия продуктов горения. Напомним, что в этой системе отсчета за ноль приняты энтальпии O_2 , CO_2 , H_2O и N_2 , взятых в виде газов при 0°K .

Очевидно, что энтальпия газообразного кислорода и азота при комнатной температуре непосредственно может быть получена из табл. 2. Она составляет при 300°K (27°C) $2,08 \text{ ккал/моль}$, или на 1 кг воздуха $I_{\text{возд}} = 72,4 \text{ ккал/кг}$.

Энтальпию жидкого кислорода при температуре кипения при атмосферном давлении ($-183^\circ\text{C} = +90^\circ\text{K}$) найдем, вычитая из энтальпии газа при этой температуре теплоту испарения:

$$I_{\text{O}_2, \text{жидк}} = 90 \cdot 0,007 - 1,63 = -1,00 \text{ ккал/моль} = -31,25 \text{ ккал/кг}.$$

Энтальпия жидкой воды равна:

$$I_{\text{H}_2\text{O, жидк } 18^\circ\text{C}} = 2,31 - 10,57 = -8,26 \text{ ккал/моль} = -4,59 \text{ ккал/кг}.$$

В существующей литературе термодинамические константы различных веществ, могущих представить интерес для расчетов горения, даны либо в виде теплот образования из элементов в стандартном состоянии Q_f , либо в виде теплот сгорания Q_p . Покажем, как от этих данных перейти к удельной энтальпии вещества в нашей системе отсчета.

Пусть дана теплота образования вещества из элементов. Для того, чтобы найти удельную энтальпию вещества, необходимо от суммы энтальпий элементов, образующих рассматриваемое вещество в стандартных состояниях при 18°C , отнять Q_f при 18°C в соответствии с системой Быховского и Россини.

¹ В пренебрежении кинетической энергией продуктов сгорания в топочной камере.

Элементы	Энтальпия в стандартном состоянии	
	на моль	на кг
Кислород	2,030	63,6
Азот	2,030	72,5
Водород	59,090	29300,0
Углерод (β — графит)	94,230	7884,0

Для веществ, состав которых задан химической формулой, расчет ведем сперва на моль, затем на кг.

Поясним сказанное примером.

Найдем энтальпию жидкой азотной кислоты. По Быховскому и Россини [15] теплота образования ее $Q_f = 41,66$ ккал/моль. Соответственно:

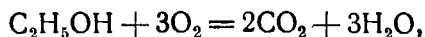
$$I_{\text{HNO}_3} = \frac{1}{2} I_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} I_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} I_{\text{O}_2} - Q_f = 29,045 + 1,015 + 3,045 - 41,66 = -8,56 \text{ ккал/моль} = -136 \text{ ккал/кг.}$$

Чтобы найти в нашей системе отсчета энтальпию вещества, для которого нам задана теплота горения и состав, определяем потребное для горения количество кислорода и его энтальпию и количество образующихся при горении продуктов и их энтальпию.

При этом надо учесть, что теплоты горения, как правило, даются в расчете на образование жидкой воды (энтальпию жидкой воды см. выше).

Теплота горения равна разности энтальпии исходных веществ (топлива и кислорода) и энтальпии продуктов горения. Из этого уравнения находим энтальпию интересующего нас вещества.

Поясним примером: теплота горения жидкого этилового спирта 326 ккал/моль. Составляем уравнение горения:



$$326 = I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 3 \cdot 2,03 - 2 \cdot 2,18 - 3(-8,26),$$

$$I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 299,6 \text{ ккал/моль} = 6510 \text{ ккал/кг.}$$

Энтальпия смеси топлива и окислителя равна сумме энтальпий топлива и окислителя. Как согласовать то обстоятельство, что вычисленная по такой формуле энтальпия монотонно растет с увеличением доли топлива в смеси, тогда как теплота, выделяющаяся в действительности при горении, максимальна при стехиометрическом соотношении топлива и окислителя, а при большем количестве топлива падает? Дело в том, что теплота горения представляет собой разность энтальпии исходной смеси и охлажденных продуктов горения. При избытке топлива растет энтальпия смеси, но еще больше возрастает энтальпия продуктов, содержащих водород и окись углерода, так что для теплоты горения наш способ отсчета дает совершенно правильный результат. Его некоторым недостатком можно считать, что для смесей с избытком топлива сама энтальпия непосредственно не связана с теплотой горения и располагаемой энергией, так как энтальпия продуктов горения не обращается в нуль даже при 0°K.

Преимуществом нашего способа отсчета является возможность единообразного проведения расчетов для смесей с избытком и недостатком кислорода при помощи одной таблицы энтальпии, а также полное и автоматическое разрешение вопросов о том, к каким исходным веществам относить теплоту образования различных продуктов диссоциации в смесях с недостатком кислорода.

II. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

При расчете термодинамических характеристик при высокой температуре отправным моментом является определение химического состава продуктов сгорания при низкой температуре, ~ 300 — 500°K.

Для указанной цели вначале находим химический состав отдельных компонентов смеси при соотношении, в котором эти компоненты смешиваются при сжигании. На основании этих данных определяем количество граммов отдельных элементов — азота, углерода, водорода и кислорода — на 1 кг смеси.

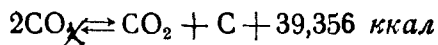
Делением на атомный вес определяем количество граммов каждого элемента в 1 кг смеси, обозначаемое дальше химическим символом соответствующего элемента в квадратных скобках, например, [O], [H] и т. д.

В соответствии с законами химического равновесия при определении химического состава при низкой температуре имеем два случая:

а) смесь с избытком кислорода ($[O] > 2[C] + 0,5[H]$). В этом случае атомы азота соединяются в молекулы N_2 , атомы углерода соединяются с кислородом в CO_2 , водород соединяется с кислородом в H_2O ; избыток кислорода находится в виде O_2 ;

б) смесь с недостатком кислорода. Здесь азот находится в виде N_2 , углерод соединяется с кислородом в CO ; оставшийся кислород окисляет часть CO в CO_2 ; водород находится в виде H_2 . Если количество кислорода превышает то, которое необходимо для окисления всего углерода до CO_2 , то остаток окисляет часть H_2 до H_2O .

Такой способ расчета принят нами вследствие того, что при низкой температуре равновесие водяного газа смещено в сторону CO_2 . Наряду с этим мы предполагаем, что не образуется чистый углерод C . В действительности при низкой температуре равновесие реакции Будуара



смещено вправо. Поэтому при низкой температуре должен выделяться C . При каждом составе и давлении легко найти из уравнения

$$\frac{(CO)^2}{CO_2} = K(T)$$

граничное условие (температуру), выше которой C термодинамически неустойчиво.

При более низкой температуре должен выделяться C , и расчет наш оказался бы термодинамически непоследовательным (мы предполагаем химическое равновесие для всех реакций, кроме одной). Однако следует иметь в виду, что образование C представляет собой процесс, протекающий с трудом, как и большинство процессов, связанных с образованием новой фазы. Известно, что CO в обычных условиях (при комнатной температуре, в отсутствии специальных катализаторов) совершенно устойчиво и не выделяет углерода.

Имея это в виду и учитывая таким образом термодинамическую условность расчета, мы даем вышеуказанный способ определения химического состава при низкой температуре:

Пример 1.

Определить химический состав продуктов сгорания бензина в азотной кислоте в области низких температур при следующих весовых отношениях кислоты к бензину $x: 2, 4, 6^1$.

ПРИМЕЧАНИЕ. Азотная кислота (HNO_3) — 100%, бензин имеет следующий химический состав по весу: 85% C и 15% H .

Ход расчета и результаты видны из нижеприведенной таблицы (см. табл. 1).

Таблица 1

		x	2	4	6
			граммов		
		HNO_3	666,7	800,0	857,2
		Бензина	333,3	200,0	142,8
			грамматомов		
В 1 кг начальной смеси	[N]	10,58	12,70	13,61	
	[C]	23,61	14,17	10,11	
	[H]	60,58	42,70	35,01	
	[O]	31,74	38,10	40,83	
			граммолей		
В 1 кг продуктов сгорания	$[N_2]$	5,29	6,35	6,80	
	[CO]	15,48	0,00	0,00	
	$[CO_2]$	8,13	14,17	10,11	
	$[H_2O]$	0,00	9,76	17,50	
	$[H_2]$	30,29	11,59	0,00	
	$[O_2]$	0,00	0,00	1,55	

¹ Для $x = 2$ имеем $\alpha = 0,367$, для $x = 4$ $\alpha = 0,734$ и для $x = 6$ $\alpha = 1,1$.

III. РАСЧЕТ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

III-1. Химический состав продуктов сгорания

При неограниченном повышении давления состав смеси стремится к вполне определенному пределу. В этих условиях полностью подавляются реакции, протекающие с увеличением числа молекул, и имеют место одни лишь реакции образования окиси азота — в смесях с избытком кислорода и реакция водяного газа — в смесях с недостатком кислорода.

Образование твердого углерода (например, по реакции Будуара из окиси углерода с одновременным образованием углекислоты), которое протекает с уменьшением числа молекул и стимулируется высоким давлением, в действительности не имеет места в смесях, сжигание которых представляет энергетический интерес: при высокой температуре выше 1000—1200° К реакция не идет по условиям равновесия, а при температуре более низкой реакция не идет потому, что скорость ее ничтожна. Поэтому в дальнейшем эта реакция не учитывается.

Те же соображения относятся и к образованию при горении или при последующем расширении и охлаждении углеводородов, циановых и более сложных органических соединений.

Состав продуктов горения при различных температурах, но при высоком давлении, при котором (в пределе) можно пренебречь диссоциацией, находим, рассматривая в соответствии с исходной смесью, два случая:

а) Образование окиси азота в смесях с избытком кислорода. Для этого задаемся несколькими произвольными значениями $[NO]$, находим соответствующие количества N_2 и O_2 (индексом 0 отмечены количества, вычисленные в п. II — а без учета NO) по стехиометрическим формулам

$$[N_2] = [N_2]_0 - \frac{1}{2} [NO], \quad [O_2] = [O_2]_0 - \frac{1}{2} [NO] \quad (III-1-1)$$

вычисляем

$$K_1 = \frac{[NO]}{\sqrt{[N_2][O_2]}} \quad (III-1-2)$$

и строим график зависимости K_1 от $[NO]$. По таблицам констант находим для нужной температуры величину K_1 и по графику отсчитываем соответствующее значение $[NO]$, далее по стехиометрическим формулам находим соответствующие величины $[N_2]$ и $[O_2]$. Количества $[H_2O]$ и $[CO_2]$ остаются при этом без изменения. На этом определение состава при высоком давлении заканчивается.

б) Реакцию водяного газа в смесях с недостатком кислорода. Для этого задаемся несколькими произвольными значениями $[CO_2]$ и находим соответствующие количества $[CO]$, $[H_2O]$ и $[H_2]$ по стехиометрическим формулам (индексом 0 отмечены количества, вычисленные для низкой температуры в п. II — б):

$$\left. \begin{aligned} [CO] &= [CO]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2], & [H_2O] &= [H_2O]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2], \\ [H_2] &= [H_2]_0 - [CO_2]_0 + [CO_2], \end{aligned} \right\} \quad (III-1-3)$$

затем вычисляем

$$K_2 = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} \quad (III-1-4)$$

и строим график зависимости K_2 от $[CO_2]$.

По таблицам констант находим для нужной температуры величину K_2 , по графику отсчитываем соответствующее этому K_2 значение $[CO_2]$; наконец, по стехиометрическим формулам находим $[CO]$, $[H_2O]$, $[H_2]$. Величина $[N_2]$ остается без изменений.

На этом определение состава при высоком давлении заканчивается.

Пример 2.

Определить в области высоких давлений для различных значений температур до 3400° К равновесный химический состав продуктов сгорания, если при низкой температуре в 1 кг продуктов сгорания находится граммолей: $[N_2] = 10,00$, $[CO_2] = 9,50$, $[H_2O] = 2,56$, $[O_2] = 8,00$.

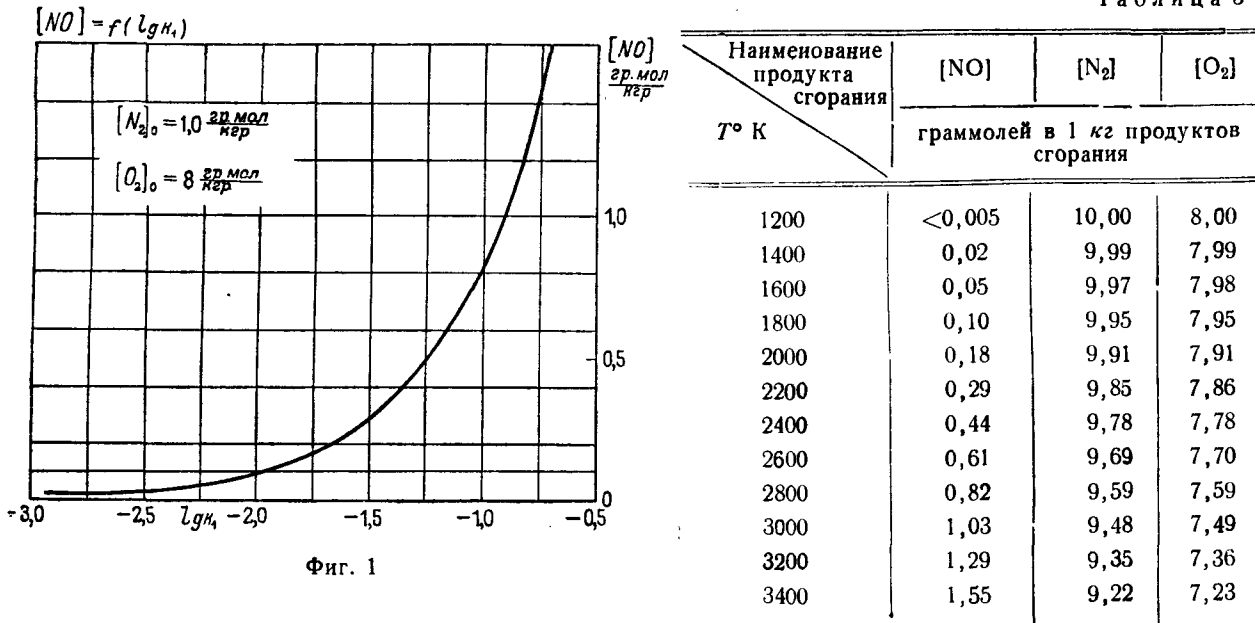
Решение. В связи с наличием в смеси избытка кислорода изменению подлежат азот и кислород. Вначале задаемся рядом значений $[NO]$. По уравнениям (III-1-1) и (III-1-2) определяем K_1 и логарифм K_1 (см. табл. 2).

[NO]	$[N_2] = [N_2]_0 - \frac{1}{2} [NO]$	$[O_2] = [O_2]_0 - \frac{1}{2} [NO]$	$K_1 = \frac{[NO]}{\sqrt{[N_2][O_2]}}$	$\lg K_1$
0,005	9,992	7,992	0,0005595	-3,252
0,01	9,995	7,995	0,001119	-2,951
0,04	9,980	7,980	0,004482	-2,349
0,08	9,960	7,960	0,008987	-2,046
0,15	9,925	7,925	0,01693	-1,771
0,25	9,875	7,875	0,02835	-1,547
0,50	9,750	7,750	0,05750	-1,240
1,00	9,500	7,500	0,1185	-0,926
1,50	9,250	7,250	0,1833	-0,737

Строим расчетный график зависимости $\lg K_1$ от [NO] (см. фиг. 1).

Имея значения $\lg K_1$ при различных температурах (см. табл. 2), по графику фиг. 1 найдем величины [NO] для табличных значений температур. Подставляя полученные значения [NO] в стехиометрические уравнения (III-1-1), найдем соответствующие значения $[N_2]$ и $[O_2]$ ¹. Окончательные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3



Фиг. 1

Величины $[CO_2] = 9,50$ и $[H_2O] = 2,56$ остаются без изменения.

Таблица показывает, что для данного случая „зона низкой температуры“ (где количество [NO] практически близко к 0, а содержание $[N_2]$ и $[O_2]$ остается без изменения) лежит ниже $\sim 1600^\circ K$.

Пример 3. Определить при недостатке кислорода в области высоких давлений для различных значений температур химический состав продуктов сгорания, если при низкой температуре в 1 кг продуктов сгорания находится граммолей:

$$[CO_2]_0 = 17,26, [H_2O]_0 = 11,63, [H_2]_0 = 15,60.$$

Решение. Вначале задаемся произвольными значениями $[CO_2]$. Для каждого заданного значения $[CO_2]$ по уравнениям (III-1-3) определяем $[CO]$, $[H_2O]$ и $[H_2]$ и далее по уравнению (III-1-4) K_2 . Так, например, для заданного значения $[CO_2] = 12,00$ будем иметь:

$$[CO] = [CO]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2] = 17,26 - 12,00 = 5,26,$$

$$[H_2O] = [H_2O]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2] = 11,63 + 17,26 - 12,00 = 16,89,$$

$$[H_2] = [H_2]_0 - [CO_2]_0 + [CO_2] = 15,60 - 17,26 + 12,00 = 10,34.$$

По этим данным вычисляем

$$K_2 = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]} = \frac{12,00 \cdot 10,34}{5,26 \cdot 16,89} = 1,396.$$

¹ При желании полученные значения $[N_2]$, [NO] и $[O_2]$ могут быть уточнены методом последовательного приближения с помощью уравнений (III-1-1) и (III-1-2).

Аналогично находим K_2 для других заданных значений $[CO_2]$. В результате получим следующие данные, сведенные в табл. 4.

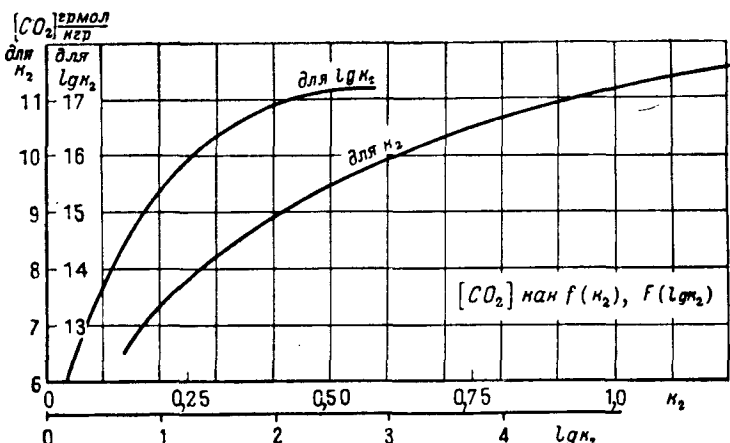
Таблица 4

$[CO_2]$	K_2	$[CO_2]$	K_2	$[CO_2]$	K_2	$[CO_2]$	K_2
17,25	2296	14,0	3,559	9,0	0,4021	7,0	0,1665
17,20	381,1	12,0	1,396	8,0	0,2621	6,5	0,1306
16,50	37,87	10,0	0,608	7,5	0,2097	—	—

Для диапазона больших изменений K_2 , который соответствует значениям $[CO_2]$ от 17,25 до 12,00, строим график зависимости $[CO_2]$ от $\lg K_2$. Для диапазона малых изменений K_2 , т. е. для значений $[CO_2]$ от 12,00 до 6,50, находим графически зависимость $[CO_2]$ непосредственно от K_2 . Указанные зависимости представлены на графике фиг. 2.

По таблицам констант химического равновесия (табл. 4 приложения), их логарифмов (табл. 3 приложения) и графика фиг. 2 определяем значения $[CO_2]$ для заданных нами температур.

На основании полученных $[CO_2]$ изложенным выше расчетным способом (II-1-3) определяем $[CO]$, $[H_2O]$ и $[H_2]$ для тех же температур. Полученные соотношения компонентов проверяем путем вычисления K_2 и сравнения вычисленного K_2 с его табличным значением. В случае отклонения вычисленного K_2 от табличного K_2 производим соответствующий пересчет соотношения компонентов, в результате получаем следующие значения $[CO_2]$, $[CO]$, $[H_2O]$ и $[H_2]$ для различных температур (см. табл. 5).



Фиг. 2

Таблица 5

$T^\circ K$	$[CO_2]$	$[CO]$	$[H_2O]$	$[H_2]$	$T^\circ K$	$[CO_2]$	$[CO]$	$[H_2O]$	$[H_2]$
	молей в 1 кг					молей в 1 кг			
300	17,26	0,00	11,63	15,60	1800	8,00	9,26	20,79	6,34
400	17,24	0,02	11,65	15,58	2000	7,60	9,66	21,29	5,94
600	16,53	0,73	12,36	14,87	2200	7,30	9,96	21,59	5,64
800	14,25	3,01	14,64	12,59	2400	7,08	10,18	21,81	5,42
1000	12,01	5,25	16,88	10,35	2600	6,93	10,33	21,96	5,27
1200	10,40	6,86	18,49	8,74	2800	6,81	10,45	22,08	5,15
1400	9,30	7,96	19,59	7,64	3000	6,71	10,55	22,18	5,05
1600	8,51	8,75	20,38	6,85					

III-2. Энтальпия смеси при высоком давлении

Энтальпия смеси при высоком давлении определяется с помощью таблицы молярных энтальпий. Для этого подсчитываем при каждой температуре сумму произведений молярной энтальпии отдельных газов, умноженной на число молей данного газа в равновесии (III-1), приходящихся на 1 кг смеси. Таким образом, получаем энтальпию 1 кг смеси. Практически наиболее удобно вычисление производить на арифмометре, где сумма парных произведений может быть найдена непосредственно без выписывания и сложения каждого произведения в отдельности. В таблице молярных энтальпий (см. табл. 2 приложения) за нуль отсчета принята энтальпия веществ, переведенных в состояние CO_2 , H_2O , N_2 или O_2 , охлажденных до абсолютного нуля без конденсации.

В случае необходимости при таком переводе добавляется охлажденный до абсолютного нуля газообразный кислород, энтальпия которого, согласно данному выше определению, равна нулю. Таким образом, приведенная в таблице молярная энтальпия включает в себя также теплоту сгорания (химическую энергию) рассматриваемых веществ. Отсюда следует, с одной стороны, что вычисление с помощью предлагаемой таблицы

дает полную энтальпию, и отдельный учет химической энергии теперь излишен. С другой стороны, при расчете температур горения необходимо будет начальное значение энтальпии реагирующих веществ (горючего и окислителя) вычислить в соответствии с данным здесь определением нуля отсчета энтальпий; об этом см. выше I-5.

III-3. Удельный объем смеси при высоком давлении

Удельный объем смеси при высоком давлении определяем так: подсчитываем по составу п. II сумму $[\Sigma]$ количества граммолей всех веществ в 1 кг. Величина эта не меняется при переходе к составам п. III-1:

$$[\Sigma] = [N_2] + [CO_2] + [CO] + [H_2O] + [H_2] + [O_2]. \quad (\text{III-3-1})$$

Удельный объем 1 кг при высоком давлении равен:

$$v = \frac{RT}{p} [\Sigma]. \quad (\text{III-3-2})$$

Численное значение газовой постоянной R в разных системах единиц, как известно, равно $R = 1,986 \text{ кал/град} = 0,082 \text{ л ат физ/град} = 0,848 \text{ кг м/град}$.

Пример 4. Определить удельный объем смеси ($\text{м}^3/\text{кг}$) для случая, указанного в примере 3 при $T = 725^\circ \text{K}$ и $p = 200 \text{ кг/см}^2$.

Решение. Величина $[\Sigma]$ не зависит от температуры, поэтому значение ее берем при любом значении T , например, 800°K :

$$[\Sigma] = [CO_2] + [CO] + [H_2O] + [H_2] = 14,25 + 3,01 + 14,64 + 12,59 = 44,49.$$

Найдем v для заданных условий:

$$v = \frac{RT}{p} [\Sigma] = \frac{0,848 \cdot 725}{200 \cdot 10000} 44,49 = 0,01367 \text{ м}^3/\text{кг}.$$

Множитель 10 000 в знаменателе стоит для перевода давления из кг/см^2 в кг/м^2 .

III-4. Энтропия смеси при высоком давлении

Общее термодинамическое соотношение:

$$dI = v dp + T dS \quad (\text{III-4-1})$$

дает

$$dS = \frac{dI}{T} - \frac{v}{T} dp = \frac{dI}{T} - R [\Sigma] \frac{dp}{p}, \quad (\text{III-4-2})$$

причем ни I , ни $[\Sigma]$ от p не зависят. Интегрирование по давлению произведем легко и найдем:

$$S = S_{0(T)} - R [\Sigma] \ln p, \quad (\text{III-4-3})$$

где функция $S_{0(T)}$ определена уравнением

$$dS_0 = \frac{dI}{T}. \quad (\text{III-4-4})$$

Практически S_0 находим численным интегрированием по методу конечных разностей для двух близких температур:

$$S_0(T_2) - S_0(T_1) = \frac{I(T_2) - I(T_1)}{T}, \quad (\text{III-4-5})$$

где T — температура средняя между T_2 и T_1 . С достаточной точностью можно взять T как среднее арифметическое T_1 и T_2 .

Для увеличения точности желательно интервалы температуры в этом расчете уменьшить до 50° при температуре ниже 1000° и до 100° при более высокой температуре, определяя промежуточное значение I путем интерполяции зависимости $I(T)$, найденной в III-2.

Величину R в формуле следует выражать в тепловых единицах (ккал/град), при этом

$$R \ln p = 0,001986 \cdot 2,303 \lg_{10} p = 0,004557 \lg_{10} p. \quad (\text{III-4-6})$$

Уравнения эти определяют S с точностью до произвольной постоянной. Задав $S = 0$ при $p = 1$ и $T = 300^\circ \text{K}$, мы полностью определим S . Формулы, относящиеся к высокому давлению, применимы при $p = 1$ и $T = 300^\circ \text{K}$, так как диссоциация отсутствует вследствие низкой температуры.

Пример 5. Определить энтропию (S) продуктов сгорания при $T = 1900^\circ \text{K}$ и $p = 150 \text{ кг/см}^2$, если изменение I от температуры задано следующими величинами (табл. 6).

Таблица 6

$T^\circ \text{K}$	I [ккал/кг]	$T^\circ \text{K}$	I [ккал/кг]	$T^\circ \text{K}$	I [ккал/кг]	$T^\circ \text{K}$	I [ккал/кг]
300	981	600	1103	900	1260	1400	1512
350	998	650	1127	950	1286	1500	1562
400	1017	700	1152	1000	1311	1600	1612
450	1037	750	1178	1100	1362	1700	1662
500	1058	800	1205	1200	1412	1800	1712
550	1080	850	1233	1300	1462	1900	1763

За нулевое значение S принять S при $p = 0$ и $T = 300^\circ \text{K}$ [Σ] = 44,4.

Решение. Ход расчета S_0 виден из нижеприлагаемой табл. 7.

Таблица 7

T°	I [ккал/кг]	ΔI	$\Delta S = \frac{\Delta I}{T}$	S_0 [ккал/кг $^\circ$]	T	I [ккал/кг]	ΔI	$\Delta S = \frac{\Delta I}{T}$	S_0 [ккал/кг $^\circ$]
300	981	17	0,0523	0	900	1260	27	0,0309	0,4871
350	998	19	0,0507	0,0523	950	1286	26	0,0281	0,5152
400	1017	20	0,0471	0,1030	1000	1311	25	0,0256	0,5408
450	1037	21	0,0442	0,1501	1100	1362	51	0,0486	0,5894
500	1058	22	0,0419	0,1943	1200	1412	50	0,0435	0,6329
550	1080	23	0,0400	0,2362	1300	1462	50	0,0400	0,6729
600	1103	24	0,0384	0,2762	1400	1512	50	0,0345	0,7099
650	1127	25	0,0370	0,3146	1500	1562	50	0,0323	0,7444
700	1152	26	0,0359	0,3516	1600	1612	50	0,0303	0,7767
750	1178	27	0,0348	0,3875	1700	1662	50	0,0286	0,8070
800	1205	28	0,0339	0,4223	1800	1712	51	0,0276	0,8356
850	1233			0,4562	1900	1763			0,8632

Согласно уравнениям (III-4-3) и (III-4-5) найдем:

$$S = S_0 - R [\Sigma] \ln p = S_0 - [\Sigma] 0,004557 \lg_{10} p = 0,8632 - 44,4 \cdot 0,004557 \lg_{10} 150 = 0,4227 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

IV. РАСЧЕТ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ И СРЕДНИХ ДАВЛЕНИЙ

IV-1. Химический состав диссоциирующей смеси при малой диссоциации

Определяем парциальные давления отдельных газов при интересующих нас полном давлении и температуре по найденному в п. III-1 составу. Для этого пользуемся пропорцией: отношение парциального давления к полному давлению равно отношению числа граммолекул отдельного газа к сумме граммолекул всех газов на 1 кг смеси [Σ], например, $\frac{CO_2}{p_0} = \frac{[CO_2]}{[\Sigma]}$.

Вещества, входящие в состав, найденный в III-1, назовем основными в отличие от остальных веществ—продуктов диссоциации. При этом вещества, которые являются основными при наличии избытка кислорода O_2 , NO , являются продуктами диссоциации в смесях с недостатком кислорода и наоборот: CO и H_2 являются основными веществами при недостатке кислорода и продуктами диссоциации в смесях с избытком кислорода. При малой

диссоциации найденный по III-1 состав можно рассматривать как первое приближение к искомому. Парциальные давления продуктов диссоциации находим, пользуясь уравнениями химического равновесия и подставляя в эти уравнения парциальные давления основных веществ первого приближения.

Парциальные давления (сокращенно — п. д.) обозначаем непосредственно химическими символами без скобок.

В случае избытка кислорода

$$\left. \begin{aligned} O &= K_3 \sqrt{O_2}, & H_2 &= K_4 \frac{H_2O}{\sqrt{O_2}}, & H &= K_5 \frac{\sqrt{H_2O}}{\sqrt{O_2}}, \\ CO &= K_7 \frac{CO_2}{\sqrt{O_2}}, & N &= K_8 \sqrt{N_2}, & OH &= K_6 \sqrt{H_2O} \sqrt{O_2}. \end{aligned} \right\} \quad (IV-1-1)$$

В случае недостатка кислорода

$$\left. \begin{aligned} O &= K_9 \frac{H_2O}{H_2}, & O_2 &= K_{10} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2, & OH &= K_{11} \frac{H_2O}{\sqrt{H_2}}, \\ NO &= K_{13} \frac{H_2O \sqrt{N_2}}{H_2}, & N &= K_8 \sqrt{N_2}, & H &= K_{12} \sqrt{H_2}. \end{aligned} \right\} \quad (IV-1-2)$$

Следующий шаг расчета заключается в определении изменения парциальных давлений основных продуктов горения в связи с образованием продуктов диссоциации. Мы учитываем это изменение с помощью стехиометрических уравнений. Стехиометрические уравнения в самой общей форме, пригодной для обоих случаев, могут быть записаны как уравнения сохранения суммы произведений парциальных давлений на стехиометрические множители:

$$2N_2 + N + NO = \{N\}, \quad (IV-1-3)$$

$$CO_2 + CO = \{C\}, \quad (IV-1-4)$$

$$2H_2O + OH + 2H_2 + H = \{H\}, \quad (IV-1-5)$$

$$2CO_2 + CO + H_2O + OH + 2O_2 + O + NO = \{O\}. \quad (IV-1-6)$$

Значения констант находим, подставляя парциальные давления первого приближения. Подставляя в левую часть найденные концентрации продуктов диссоциации, получим уравнения для определения парциальных давлений основных веществ.

а) При избытке кислорода концентрация окиси азота, которая формально является основным веществом, всегда невелика. Целесообразно поэтому окись азота рассматривать как продукт диссоциации, добавив к выписанным выше уравнениям равновесия еще одно:

$$NO = K_1 \sqrt{N_2 O_2}. \quad (IV-1-7)$$

Исходные парциальные давления основных продуктов нулевого приближения в этом случае берем одни и те же для всех температур по составу, найденному в п. II. Эти парциальные давления отмечаем штрихом $\{CO_2', O_2', H_2O', N_2'\}$.

После этого из уравнений равновесия по парциальным давлениям основных веществ 1-го приближения определяем парциальные давления продуктов диссоциации.

Подставляя эти парциальные давления продуктов диссоциации в уравнения стехиометрии, сразу находим парциальные давления основных веществ 2-го приближения.

Подставляя последние в уравнения равновесия, получаем новые значения парциальных давлений продуктов диссоциации. Подставляя новые п. д. продуктов диссоциации, находим новые п. д. основных продуктов. Процесс этот продолжаем до тех пор, пока два последовательных приближения не приведут к практически одинаковому результату (с точностью 0,5—0,2% полного давления).

С помощью введенных п. д. со штрихом уравнения стехиометрии могут быть записаны более удобно в следующем виде:

$$CO_2^n = CO_2' - CO^{n-1}, \quad (IV-1-8)$$

$$H_2O^n = H_2O' - H_2^{n-1} - \frac{1}{2} H^{n-1} - \frac{1}{2} OH^{n-1}, \quad (IV-1-9)$$

$$N_2^n = N_2' - \frac{1}{2} N^{n-1} - \frac{1}{2} NO^{n-1}, \quad (IV-1-10)$$

$$O_2^n = O_2' + \frac{1}{2} CO^{n-1} + \frac{1}{2} H_2^{n-1} + \frac{1}{4} H^{n-1} - \frac{1}{2} O^{n-1} - \frac{1}{2} NO^{n-1} - \frac{1}{4} OH^{n-1}. \quad (IV-1-11)$$

Здесь п. д. основных веществ n -го приближения выражены непосредственно через п. д. нулевого приближения (со штрихом) и п. д. продуктов диссоциации, вычисленные из уравнений равновесия,—по п. д. основных веществ предыдущего $[(n-1)$ -го] приближения.

Процесс сходится тем быстрее, чем ниже температура и меньше диссоциация. При этом приближение носит обычно осциллирующий характер; в случае медленной сходимости расчет можно ускорить следующим приемом: в уравнения равновесия подставляем не п. д. основных веществ n -го приближения, найденные по стехиометрическим формулам (CO_2^n , H_2O^n), а средние арифметические этих п. д. и п. д. предыдущего приближения:

$$\frac{CO_2^n + CO_2^{n-1}}{2}, \quad \frac{H_2O^n + H_2O^{n-1}}{2};$$

при быстрой сходимости, напротив, такой прием излишен и замедляет расчет.

Расчет заканчивается определением системы п. д. основных веществ и продуктов диссоциации, удовлетворяющих одновременно уравнениям стехиометрии, независимо от того, каким способом и сколькими приближениями эта система п. д. найдена.

б) При недостатке кислорода уравнения стехиометрии при известных п. д. продуктов диссоциации еще не дают возможности непосредственно определить п. д. основных веществ, так как между основными веществами в этом случае возможна химическая реакция водяного газа. Отметим штрихом п. д. основных веществ, вычисленные по составу III-1 с учетом реакции водяного газа, но без учета диссоциации. Введем обозначения Δ для изменения п. д. основных веществ вследствие диссоциации:

$$\Delta N = N_2 - N_2', \quad \Delta H_2O = H_2O - H_2O', \quad \Delta CO = CO - CO', \quad \Delta CO_2 = CO_2 - CO_2'. \quad (IV-1-12)$$

Уравнения стехиометрии дадут три уравнения для четырех величин изменений¹:

$$\Delta CO_2 + \Delta CO = 0, \quad \Delta H_2O + \Delta H_2 = -a, \quad \Delta H_2O + \Delta CO_2 = -b, \quad (IV-1-14)$$

где сокращенно обозначено:

$$a = \frac{1}{2} N + \frac{1}{2} OH, \quad b = O + 2O_2 + NO + OH. \quad (IV-1-15)$$

В качестве необходимого для решения задачи четвертого уравнения берем уравнение равновесия водяного газа. Запишем его в таком виде:

$$\lg CO_2 + \lg H_2 - \lg CO - \lg H_2O = \lg K = \text{const}, \quad (IV-1-16)$$

и для малых разностей

$$\frac{\Delta CO_2}{CO_2'} + \frac{\Delta H_2}{H_2'} - \frac{\Delta CO}{CO'} - \frac{\Delta H_2O}{H_2O'} = 0. \quad (IV-1-17)$$

Решая систему уравнений с четырьмя неизвестными, найдем:

$$\Delta H_2O = - \frac{a \frac{1}{H_2'} + b \left(\frac{1}{CO'} + \frac{1}{CO_2'} \right)}{\frac{1}{H_2'} + \frac{1}{H_2O'} + \frac{1}{CO'} + \frac{1}{CO_2'}}, \quad (IV-1-18)$$

$$\Delta H_2 = -a - \Delta H_2O, \quad \Delta CO_2 = -b - \Delta H_2O, \quad \Delta CO = b + \Delta H_2O.$$

С помощью четырех изменений найдем новые значения п. д. основных веществ следующего приближения и, подставляя их в уравнения равновесия,—новые значения величин a и b и т. д., вплоть до получения близких результатов. Перед окончанием расчета

¹ Уравнение изменения п. д. азота не отличается от случая избытка кислорода и не связано с остальными:

$$\Delta N_2 = N_2 - N_2' = -\frac{1}{2} N - \frac{1}{2} NO. \quad (VI-1-13)$$

проверяем выполнение равновесия водяного газа, которое может быть несколько нарушено за счет применения к конечным разностям формулы, строго правильной лишь для бесконечно малых величин. Для этого подсчитываем величину:

$$\frac{H_2 \cdot CO_2}{H_2O \cdot CO} = K_{(2)}. \quad (IV-1-19)$$

Если эта величина отличается от константы равновесия, то мы исправляем п. д. основных веществ на величину

$$\Delta' = \frac{K_{(2)} - K_2}{K \left(\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_2O} + \frac{1}{CO} + \frac{1}{CO_2} \right)}, \quad (IV-1-20)$$

добавляя величину Δ' к п. д. H_2O и CO и отнимая Δ' от п. д. H_2 и CO_2 . Так получаем новую систему п. д. основных веществ. По ней просчитываем новые п. д. продуктов диссоциации и величины a' и b' . Если a' и b' отличаются от предыдущих значений a и b , исправляем п. д. основных веществ на величины:

$$\Delta^2 H_2O = - \frac{(a' - a) \frac{1}{H_2} + (b' - b) \left(\frac{1}{CO} + \frac{1}{CO_2} \right)}{\frac{1}{H_2} + \frac{1}{H_2O} + \frac{1}{CO} + \frac{1}{CO_2}}, \quad (IV-1-21)$$

$$\Delta^2 H_2 = -(a' - a) - \Delta^2 H_2O, \quad \Delta^2 CO_2 = -(b' - b) - \Delta^2 H_2O, \quad \Delta^2 CO = (b' - b) + \Delta^2 H_2O \quad (IV-1-22)$$

и, таким образом, достигаем состава, удовлетворяющего уравнениям стехиометрии, уравнениям равновесия диссоциации и уравнению равновесия водяного газа.

Изложенные методы последовательных приближений тем лучше и быстрее приводят к цели, чем меньше диссоциация. Если количество продуктов диссоциации составляет долю β количества основных веществ, то последовательные разности уменьшаются приблизительно пропорционально β^n , где n — номер приближения и число приближений для достижения заданной точности γ порядка $n = \frac{\lg \gamma}{\lg \beta}$.

Пример 6. Случай избытка кислорода. Определить состав продуктов сгорания при $2400^\circ K$, если продукты сгорания при низкой температуре имеют следующие парциальные давления:

$$CO_2 = 1,015, \quad H_2O = 1,956, \quad O_2 = 0,155, \quad N_2 = 0,680.$$

Решение. По уравнениям (IV-1-1) — (IV-1-7) и таблице констант химического равновесия (табл. 4 приложения) находим химический состав первого приближения:

$$O'' = K_3 \sqrt{O_2'} = 0,00914 \sqrt{0,155} = 0,0036,$$

$$H_2'' = K_4 \frac{H_2O'}{\sqrt{O_2'}} = 0,00389 \frac{1,956}{\sqrt{0,155}} = 0,0193,$$

$$H'' = K_5 \frac{\sqrt[4]{H_2O'}}{\sqrt{O_2'}} = 0,001073 \frac{\sqrt[4]{1,956}}{\sqrt{0,155}} = 0,0024,$$

$$OH'' = K_6 \sqrt{H_2O'} \sqrt{O_2'} = 0,1036 \sqrt{1,956} \sqrt{0,155} = 0,0909,$$

$$CO'' = K_7 \frac{CO_2'}{\sqrt{O_2'}} = 0,0225 \frac{1,015}{\sqrt{0,155}} = 0,0580,$$

$$NO'' = K \sqrt{N_2' O_2'} = 0,0501 \sqrt{0,680 \cdot 0,155} = 0,0163,$$

$$N'' = K_8 \sqrt{N_2'} = 0,000038 \sqrt{0,680} = 0,000031.$$

Ввиду малости величины N'' пренебрегаем ею и исключаем из дальнейшего расчета.

По уравнениям (IV-1-8), (IV-1-9), (IV-1-10) и (IV-1-11) находим п. д. основных веществ второго приближения:

$$CO_2''' = CO_2' - CO'' = 1,015 - 0,058 = 0,957,$$

$$H_2O''' = H_2O' - H_2'' - \frac{1}{2} H'' - \frac{1}{2} OH'' = 1,956 - 0,0193 - \frac{1}{2} 0,0024 - 0,0909 = 1,891,$$

$$N_2''' = N_2' - \frac{1}{2} NO'' = 0,680 - \frac{1}{2} 0,0163 = 0,672,$$

$$\begin{aligned} O_2''' &= O_2' + \frac{1}{2} CO'' + \frac{1}{2} H_2'' + \frac{1}{4} H'' - \frac{1}{2} O'' - \frac{1}{2} NO'' - \frac{1}{4} OH'' = \\ &= 0,155 + \frac{1}{2} 0,058 + \frac{1}{2} 0,0193 + \frac{1}{4} 0,0024 - \frac{1}{2} 0,0036 - \frac{1}{2} 0,0163 - \frac{1}{4} 0,0909 = 0,1620. \end{aligned}$$

П. д. продуктов диссоциации второго приближения найдутся из известных уравнений:

$$O''' = K_8 \sqrt{O_2'''} = 0,00914 \sqrt{0,1620} = 0,0037,$$

$$H_2''' = K_4 \frac{H_2O'''}{\sqrt{O_2'''}} = 0,00389 \frac{1,891}{\sqrt{0,1620}} = 0,0174,$$

$$H''' = K_5 \frac{\sqrt{H_2O'''}}{\sqrt{O_2'''}} = 0,001073 \frac{\sqrt{1,891}}{\sqrt{0,1620}} = 0,0023,$$

$$OH''' = K_6 \sqrt{H_2O'''} \sqrt{O_2'''}^4 = 0,1036 \sqrt{1,891} \sqrt{0,1620}^4 = 0,0905,$$

$$CO''' = K_7 \frac{C_2'''}{\sqrt{O_2'''}} = 0,0225 \frac{0,957}{\sqrt{0,1620}} = 0,0507,$$

$$NO''' = K_1 \sqrt{N_2'''} \sqrt{O_2'''} = 0,0501 \sqrt{0,672 \cdot 0,1620} = 0,0165.$$

Аналогично находим п. д. третьего и четвертого приближений. Результаты расчета приведены в ниже-прилагаемой табл. 8.

Таблица 8

Наименование компонентов	1-е приближение	2-е приближение	3-е приближение	4-е приближение	Наименование компонентов	1-е приближение	2-е приближение	3-е приближение	4-е приближение
CO ₂	1,015	0,957	0,964	0,961	H ₂	0,019	0,017	0,019	0,018
H ₂ O	1,956	1,891	1,902	1,891	H	0,002	0,002	0,002	0,002
N ₂	0,680	0,672	0,672	0,672	OH	0,091	0,090	0,090	0,090
O ₂	0,155	0,162	0,158	0,158	CO	0,058	0,051	0,054	0,054
O	0,004	0,004	0,004	0,004	NO	0,016	0,016	0,016	0,016

Результаты четвертого приближения являются окончательными.

Пример 7. Случай недостатка кислорода. Определить химический состав продуктов сгорания при 2400° К, если п. д. газов с учетом только равновесного состояния водяного газа будут следующие:

$$CO_2 = 0,1606, \quad CO = 0,2284, \quad H_2O = 0,4904 \text{ и } H_2 = 0,1206.$$

Решение. Вначале находим члены уравнений (IV-1-2) первого приближения:

$$H = K_{12} \sqrt{H_2'} = 0,0172 \sqrt{0,1206} = 0,0060,$$

$$OH = K_{11} \frac{H_2O'}{\sqrt{H_2'}} = 0,006457 \frac{0,4904}{\sqrt{0,1206}} = 0,0091,$$

$$O = K_9 \frac{H_2O'}{H_2'} = 0,000036 \frac{0,4904}{0,1206} = 0,0001,$$

$$O_2 = K_{10} \left(\frac{H_2O'}{H_2'} \right)^2 = 0,000015 \left(\frac{0,4904}{0,1206} \right)^2 = 0,0002.$$

По уравнению (IV-1-14) определяем a' и b' :

$$a = \frac{1}{2} H + \frac{1}{2} OH = \frac{1}{2} 0,0060 + \frac{1}{2} 0,0091 = 0,0075,$$

$$b = O + 2O_2 + OH = 0,0001 + 2 \cdot 0,0002 + 0,0091 = 0,0096.$$

По уравнению (IV-1-17) найдем $\Delta H_2O'$:

$$\Delta H_2O = - \frac{a \frac{1}{H_2'} + b \left(\frac{1}{CO'} + \frac{1}{CO_2'} \right)}{\frac{1}{H_2'} + \frac{1}{H_2O'} + \frac{1}{CO'} + \frac{1}{CO_2'}} = \frac{0,0075}{0,1206} + 0,0096 \left(\frac{1}{0,2284} + \frac{1}{0,1606} \right) = - 0,0078.$$

Соответственно с этим:

$$\Delta H_2 = - a - \Delta H_2O = 0,0078,$$

$$\Delta CO_2 = - b - \Delta H_2O = - 0,0018,$$

$$\Delta CO = b + \Delta H_2O = 0,0018.$$

По уравнениям IV-12 находим п. д. основных веществ первого приближения:

$$H_2 = H_2' + \Delta H_2 = 0,1206 + 0,0003 = 0,1209,$$

$$H_2O = H_2O' + \Delta H_2O = 0,4904 - 0,0078 = 0,4826,$$

$$CO_2 = CO_2' + \Delta CO_2 = 0,1606 - 0,0018 = 0,1588,$$

$$CO = CO' + \Delta CO = 0,2284 + 0,0018 = 0,2302.$$

Аналогично находим п. д. диссоциируемых и основных веществ второго приближения:

H = 0,0060,	H ₂ = 0,1209,
OH = 0,0090,	H ₂ O = 0,4826,
O = 0,0001,	CO ₂ = 0,1588,
O ₂ = 0,0002,	CO = 0,2302.

Ввиду тождества п. д. веществ первого и второго приближений ограничиваемся вышеприведенными расчетами.

Проверяем выполнение равновесия водяного газа. Для этого по уравнению (IV-19) подсчитываем величину $K_{(2)}$:

$$K_{(2)} = \frac{H_2CO_2}{H_2O \cdot CO} = \frac{0,1209 \cdot 0,1588}{0,4826 \cdot 0,2302} = 0,1729.$$

Таблицы констант равновесия для K_2 при 2400° дают величину 0,1730. Таким образом, найденные п. д. веществ:

H ₂ = 0,1209,	H = 0,0060,
H ₂ O = 0,4826,	OH = 0,0090,
CO ₂ = 0,1588,	O = 0,0001,
CO = 0,2302,	O ₂ = 0,0002.

отвечают стехиометрическим отношениям и необходимым равновесным состояниям, в том числе равновесию водяного газа, а потому они являются окончательными.

IV-2. Метод расчета состава, пригодный также для случая сильной диссоциации

Метод заключается в сведении задачи к определению в каждой серии операций одного параметра (п. д. основного вещества) путем вычисления зависимости от этого параметра величины, характеризующей невыполнение одного из стехиометрических уравнений и отыскания (графической интерполяции) значения параметра, при котором эта величина равна нулю¹.

а) Случай избытка кислорода.

Задаемся определенным значением O_2 и находим все остальные п. д., удовлетворяющие всем уравнениям равновесия и уравнениям стехиометрии, кроме уравнения баланса кислорода. Для этого вычисляем:

$$O = K_3 \sqrt{O_2}, \quad (IV-2-1)$$

$$CO = \frac{\{C\} \frac{K_7}{\sqrt{O_2}}}{1 + \frac{K_7}{\sqrt{O_2}}}, \quad CO_2 = \frac{\{C\}}{1 + \frac{K_7}{\sqrt{O_2}}}, \quad (IV-2-2)$$

¹ Часть операций может быть по желанию выполнена таким способом на логарифмической линейке и счетах или алгебраически — составлением и решением квадратных уравнений.

так что

$$\text{CO} + \text{CO}_2 = \{\text{C}\} = \text{CO}'_2, \quad \frac{\text{CO}\sqrt{\text{O}_2}}{\text{CO}_2} = K_7. \quad (\text{IV-2-3})$$

Для азота имеем уравнение баланса и уравнения равновесия

$$2\text{N}_2 + \text{NO} + \text{N} = 2\text{N}'_2, \quad \text{NO} = K\sqrt{\text{N}_2\text{O}_2}, \quad \text{N} = K\sqrt{\text{N}_2}, \quad (\text{IV-2-4})$$

которые при заданном O_2 решим либо алгебраически, если обозначим $\text{N}_2 = z^2$, то $\text{N} = c_1 z$, $\text{NO} = c_2 z$, где c_1 и c_2 — известные коэффициенты¹, и баланс по азоту дает квадратное уравнение для z , либо подбором: задаемся каким-нибудь N_2 , находим N и NO , составляем разность:

$$2\text{N}_2 + \text{NO} + \text{N} - 2\text{N}'_2 = \text{DN}_2. \quad (\text{IV-2-5})$$

Далее такую же величину DN_2 находим для другого N_2 . Методом интерполяции находим N_2 , при котором $\text{DN}_2 = 0$. Для водорода имеем уравнение баланса и уравнения равновесия:

$$\left. \begin{aligned} 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + \text{H} + \text{OH} = 2\text{H}_2\text{O}', \quad \text{H}_2 = K_4 \frac{\text{H}_2\text{O}}{\sqrt{\text{O}_2}}, \quad \text{H} = K_5 \frac{\sqrt{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{\text{O}_2}}, \\ \text{OH} = K_6 \sqrt{\text{H}_2\text{O}} \sqrt{\text{O}_2}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-2-6})$$

которые при заданном O_2 также либо сводятся к квадратному уравнению для величины $u = \sqrt{\text{H}_2\text{O}}$ с известными коэффициентами, либо решаются методом подбора путем вычисления зависимости величины, характеризующей нарушение баланса по водороду:

$$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + \text{H} + \text{OH} - 2\text{H}_2\text{O}' = \text{DH}_2\text{O}, \quad (\text{IV-2-7})$$

от H_2O и нахождения такого значения H_2O , которое обращает DH_2O в нуль.

По окончании этих расчетов получим п. д. всех веществ, относящихся к определенному заданному значению O_2 . Далее составляем равенство:

$$2\text{O}_2 + \text{O} + 2\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH} - 2\text{O}'_2 - 2\text{CO}'_2 - \text{H}_2\text{O}' = \text{DO}_2. \quad (\text{IV-2-8})$$

Тем же способом (проделывая снова все расчеты CO , N_2 , H_2O и т. д. и т. д. для нового O_2) находим величину DO_2 для другого O_2 . Желательно при этом так выбрать первые два значения O_2 , чтобы DO_2 имело для них разный знак. В качестве первого значения O_2 удобно взять O'_2 ; при выборе второго значения заметим, что увеличение или уменьшение O_2 на произвольную величину δ вызовет увеличение или уменьшение DO_2 больше, чем на 2δ ; поэтому мы заведомо получим другой знак DO_2 , если во втором расчете возьмем

$$\text{O}_2 = \text{O}'_2 - \frac{\text{DO}_2^{(1)}}{2} \quad (\text{здесь } \text{DO}_2^{(1)} \text{ — результат первого расчета с } \text{O}_2 = \text{O}'_2). \quad \text{Линейной интерполяцией}$$

найдем то значение O_2 , которое обращает в ноль DO_2 при линейной зависимости DO_2 от O_2 . Проделываем вычисления для этого третьего значения O_2 , если для него DO_2 меньше $0,5 - 0,2\%$ p_0 , то заменяем последнее (третье) O_2 на $\text{O}_2 - \frac{\text{DO}_2}{2}$ и считаем расчет

состава окончанным (т. е. не исправляем больше O , NO , CO и другие величины в соответствии с последним изменением O_2). В противном случае продолжаем интерполяцию и расчет до сходящегося результата.

б) В смесях с недостатком кислорода задаемся определенным п. д. H_2 . Легко найдем

$$\text{H} = K_{12}\sqrt{\text{H}_2}. \quad (\text{IV-2-9})$$

П. д. воды и гидроксила найдем из линейных уравнений:

$$2\text{H}_2\text{O} + \text{OH} = \{\text{H}\} - 2\text{H}_2 - \text{H}, \quad \frac{\text{OH}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{11}}{\sqrt{\text{H}_2}}, \quad (\text{IV-2-10})$$

откуда

$$\text{H}_2\text{O} = \frac{\{\text{H}\} - 2\text{H}_2 - \text{H}}{2 + \frac{K_{11}}{\sqrt{\text{H}_2}}}, \quad \text{OH} = \frac{\{\text{H}\} - 2\text{H}_2 - \text{H}}{2 + \frac{K_{11}}{\sqrt{\text{H}_2}}} \frac{K_{11}}{\sqrt{\text{H}_2}} = K_{11} \frac{\text{H}_2\text{O}}{\sqrt{\text{H}_2}}. \quad (\text{IV-2-11})$$

¹ Очевидно, что $c_1 = K_8$ и $c_2 = K_1 \sqrt{\text{O}_2}$.

Далее легко найдем

$$O = K_9 \frac{H_2O}{H_2}, \quad O_2 = K_{10} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2. \quad (IV-2-12)$$

Для углекислоты и окиси углерода также имеем линейные уравнения:

$$CO^2 + CO = \{C\}, \quad \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O} = K_2, \quad \frac{CO_2}{CO} = K_2 \frac{H_2O}{H_2}, \quad (IV-2-13)$$

которые легко решаем:

$$CO_2 = \{C\} \frac{K_2 \frac{H_2O}{H_2}}{1 + K_2 \frac{H_2O}{H_2}}, \quad CO = \{C\} \frac{1}{1 + K_2 \frac{H_2O}{H_2}}. \quad (IV-2-14)$$

Наконец, для азота имеем уравнения:

$$2 N_2 + NO + N = \{N\}, \quad NO = K_{13} \frac{H_2O}{H_2} \sqrt{N_2}, \quad N = K_8 \sqrt{N_2}. \quad (IV-2-15)$$

При алгебраическом решении система дает одно квадратное уравнение. Однако в действительности она легко решается подбором, так как в смесях с недостатком кислорода N и NO весьма малы. Если задать $N_2 = \frac{\{N\}}{2}$, найти NO и N и исправить N_2 , то следующее приближение не понадобится.

Определив п. д. всех веществ, отвечающие данному H_2 , находим

$$H_2O + 2CO_2 + CO + OH + 2O_2 + O + NO - \{O\} = DO. \quad (IV-2-16)$$

Величину DO находим для нескольких H_2 так, чтобы определить в конце концов то значение H_2 , при котором DO равно нулю. При этом значении H_2 и соответствующих п. д. других веществ удовлетворен баланс по кислороду. Так как баланс по C, H и N, а также уравнения равновесия были удовлетворены при всех H_2 по самому способу вычисления, то найденный состав, обращающий DO в ноль, решает задачу.

Общее замечание: изложенные вычислительные приемы представляют собой методы численного решения того алгебраического уравнения высокой степени, которое получится после исключения из общих уравнений равновесия и стехиометрии всех неизвестных, кроме одной. При этом наши приемы эквивалентны методам типа метода итерации или метода Ньютона. Не выгоднее ли было бы составить это уравнение в явном виде и исследовать его? В рассматриваемой задаче самое составление уравнения (нахождение его коэффициентов) представляет работу очень трудоемкую и требующую большого внимания и опыта для предупреждения ошибок. Поэтому возможность решить задачу без составления уравнения, с помощью простых операций, выполняемых на линейке и счетах, с величинами, имеющими определенный смысл¹, представляет в действительности большое преимущество метода.

Пример 8. Определить химический состав продуктов сгорания при 3000°K, если в отсутствии диссоциации при той же температуре химический состав выражается в следующих п. д.:

$$CO_2' = 0,0973, \quad H_2O' = 0,1095, \quad N_2' = 0,7477, \quad O_2' = 0,0456.$$

Решение. Имеем случай избытка кислорода. На основании уравнений (IV-2-4) составляем квадратное уравнение для продуктов азота:

$$\left. \begin{aligned} 2 N_2 + NO + N &= 2N_2', \\ NO &= K_1 \sqrt{N_2 O_2}, \\ N &= K_8 \sqrt{N_2}, \end{aligned} \right\} \quad (IV-2-4)$$

$$2N_2 + K_1 \sqrt{N_2} \sqrt{O_2} + K_8 \sqrt{N_2} = 2N_2',$$

¹ П. д. отдельных газов, что облегчает контролирование правильности расчета.

или

$$N_2 = \left(\frac{\sqrt{b^2 + c} - b}{4} \right)^2, \quad (IV-2-17)$$

где

$$b = K_1 \sqrt{O_2} + K_8, \quad c = 16 N_2'.$$

Для соединений водорода имеем:

$$\left. \begin{aligned} 2H_2O + 2H_2 + H + OH &= 2H_2O', \\ H_2 &= K_4 \frac{H_2O}{\sqrt{O_2}}, \\ H &= K_5 \frac{\sqrt{H_2O}}{\sqrt{O_2}}, \\ OH &= K_6 \sqrt{H_2O} \sqrt[4]{O_2}. \end{aligned} \right\} \quad (IV-2-6)$$

Исключая из стехиометрического уравнения H_2 , H и OH , найдем:

$$2H_2O + 2K_4 \frac{H_2O}{\sqrt{O_2}} + K_5 \frac{\sqrt{H_2O}}{\sqrt{O_2}} + K_6 \sqrt{H_2O} \sqrt[4]{O_2} - 2H_2O' = 0.$$

После простейших преобразований окончательно получим:

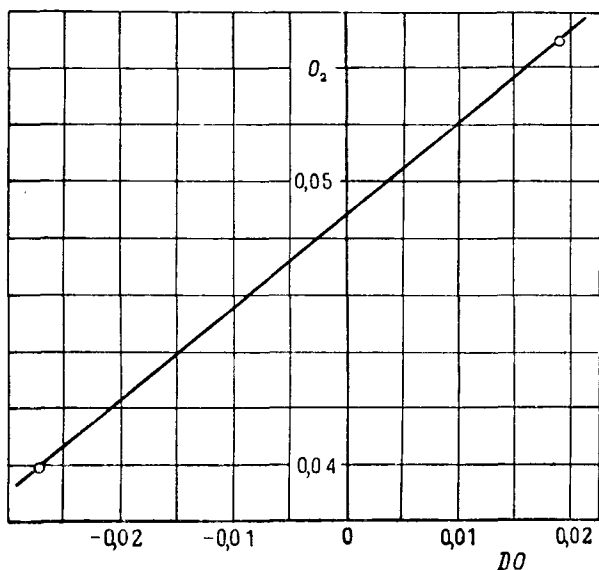
$$H_2O = \left(\frac{\sqrt{m^2 + 4nl} - m}{2l} \right)^2, \quad (IV-2-18)$$

где

$$m = \left(\frac{K_5}{4\sqrt{O_2}} + K_6 \sqrt[4]{O_2} \right),$$

$$l = 2 \left(1 + \frac{K_4}{\sqrt{O_2}} \right),$$

$$n = 2H_2O'.$$



Фиг. 3

Расчет ведем методом последовательного приближения. Ход расчета и его результаты представлены в табл. 9.

В первом приближении задаемся $O_2 = 0,04$ и последовательно определяем

CO_2 , CO , O , N_2 , NO , N , H_2O , H_2 , H и OH .

Последней операцией в графе является определение отклонения количества кислорода, заключенного в полученных компонентах, от фактического, т. е. от величины $\{O\} = 0,3953$. Указанная разность $DO = -0,0273$. При втором просчете задаемся $O_2 = 0,055$, получаем новое значение $DO_2 = +0,0187$. Искомое значение O_2 находим по интерполяционному графику фиг. 3: $O_2 = 0,0489$.

Задаваясь полученным значением O_2 , делаем третий просчет и находим $DO = +0,0003$. На этом расчет заканчиваем, так как $\frac{DO}{O'} = \frac{0,0003}{0,3953} < 0,002^1$.

Полученный избыток $O = 0,0003$ прибавляем к O_2 и O .

¹ В случае большого значения DO после третьего просчета результат третьего просчета наносится на график фиг. 3. Поправочная кривая соответствующим образом уточняется, и проводится четвертый расчет со значением O_2 , взятым по исправленной кривой.

№№ п/п	Наименование операций	1-е приближение	2-е приближение	3-е приближение	Окончательные результаты
1	O_2	0,0400	0,0550	0,0489	$O_2 = 0,0489$
2	$CO_2 = \frac{CO_2'}{1 + \frac{K_7}{\sqrt{O_2}}}$	0,0361	0,0398	0,0384	$CO_2 = 0,0384$
3	$CO = CO_2 \frac{K_7}{\sqrt{O_2}}$	0,0612	0,0575	0,0589	$CO = 0,0589$
4	$O = K_3 \sqrt{O_2}$	0,0236	0,0276	0,0260	$O = 0,0260$
5	$b = K_1 \sqrt{O_2} + K_8$	0,0263	0,0306	0,0289	
6	$N_2 = \left(\frac{\sqrt{b^2 + 16 N_2'} - b}{4} \right)^2$	0,7364	0,7346	0,7353	$N_2 = 0,7353$
7	$NO = K_1 \sqrt{N_2 O_2}$	0,0213	0,0249	0,0235	$NO = 0,0235$
8	$N = K_8 \sqrt{N_2}$	0,0013	0,0013	0,0013	$N = 0,0013$
9	$l = 2 \left(1 + \frac{K_4}{\sqrt{O_2}} \right)$	2,4898	2,4178	2,4430	
10	$m = \left(\frac{K_5}{4} + K_6 \sqrt{O_2} \right)^2$	0,2858	0,2364	0,2922	
11	$H_2O = \left(\frac{\sqrt{m^2 + 8l H_2O'} - m}{2l} \right)^2$	0,0599	0,0605	0,0603	$H_2O = 0,0603$
12	$H_2 = K_4 \frac{H_2O}{\sqrt{O_2}}$	0,0147	0,0126	0,0134	$H_2 = 0,0134$
13	$H = K_5 \frac{\sqrt{H_2O}}{4 \sqrt{O_2}}$	0,0204	0,0191	0,0194	$H = 0,0194$
14	$OH = K_6 \sqrt{H_2O} \sqrt{O_2}$	0,0496	0,0539	0,0523	$OH = 0,0523$
15	$DO_2 = 2O_2 + O + 2CO_2 + NO + H_2O + OH + CO - 2O_2' - 2CO_2' - H_2O'$	-0,0273	+0,0187	+0,0003	

Окончательные данные химического состава для данного случая выписаны в последней графе табл. 9. Пример 9. Определить химический состав продуктов сгорания при 2800°K, если в отсутствии диссоциации при той же температуре химический состав выражается в следующих п. д.:

$$CO_2' = 0,01545, \quad CO' = 0,02345, \\ H_2O' = 0,04965, \quad H_2' = 0,01145.$$

Решение. Имеем случай недостатка кислорода. Вначале найдем суммы отдельных компонентов смеси:

$$\{C\} = CO_2' + CO' = 0,01545 + 0,02345 = 0,0389, \\ \{H\} = 2H_2O' + 2H_2' = 2 \cdot 0,04965 + 2 \cdot 0,01145 = 0,1222, \\ \{O\} = 2CO_2' + CO' + H_2O' = 2 \cdot 0,01545 + 0,02345 + 0,04965 = 0,1040.$$

Расчет ведем методом последовательного приближения по уравнениям (IV-2-9), (IV-2-11), (IV-2-12), (IV-2-13), (IV-2-14). Задаем H_2 и последовательно определяем H , H_2O , OH , O , O_2 , CO и CO_2 . Правильность выбранного значения H_2 поверяем по величине DO_2 , которая должна равняться нулю. Ход расчета по форме аналогичен расчету, указанному в примере 9. Последовательность расчета и результаты его представлены в табл. 10.

№№ п/п	Наименование операции	1-е прибли- жение	2-е прибли- жение	3-е прибли- жение	Окончательные результаты
1	H_2	0,013	0,016	0,01520	$H_2 = 0,01520$
2	$H = K_{12} \sqrt{H_2}$	0,010	0,0116	0,01079	$H = 0,01079$
3	$n = \{H\} - 2H_2 - H$	0,0862	0,0786	0,08101	—
4	$a = \frac{K_{11}}{\sqrt{H_2}}$	0,401	0,361	0,3707	—
5	$H_2O = \frac{n}{2+a}$	0,0359	0,0333	0,03417	$H_2O = 0,03417$
6	$OH = a H_2O$	0,0145	0,01202	0,01266	$OH = 0,01266$
7	$d = \frac{H_2O}{H_2}$	2,76	2,08	2,247	—
8	$O = K_9 d$	0,00365	0,00275	0,00298	$O = 0,00304$
9	$O_2 = K_{10} d_2$	0,00419	0,00238	0,00278	$O_2 = 0,00238$
10	$q = K_2 d$	0,419	0,3156	0,3412	—
11	$CO = \frac{\{C\}}{1+q}$	0,0274	0,02956	0,02899	$CO = 0,02899$
12	$CO_2 = q CO$	0,0115	0,00933	0,00991	$CO_2 = 0,00991$
13	$\Sigma O = H_2O + OH + O +$ $+ 2O_2 + 2CO_2 + CO$	0,1086	0,10105	0,10417	—
14	$\Delta O = \Sigma O - \{O\}$	+0,0046	-0,00295	+0,00017	$\Delta O = 0$

IV-3. Условия выбора метода расчета химического состава

В предыдущих разделах указывалось на различие химического состава, а вместе с этим и методики расчета при различных температурах и давлениях, при этом были намечены области слабой и сильной диссоциации.

Естественно задать вопрос: где же проходит граница этих областей по температуре и давлению?

Очевидно, что области слабой и сильной диссоциации резко очерченных границ не имеют, в силу непрерывности функций, определяющих изменение химического состава в зависимости от температуры и давления. Очевидно также и то, что приближенное проведение этих границ будет зависеть:

- от заданной точности определения п. д. диссоциируемых компонентов,
- от начального состава смеси.

Если определение химического состава вести до четвертого знака, то для различных соотношений при α от 0,5 до 1,5 ориентировочно можно наметить следующие области диссоциации (см. табл. 11)¹.

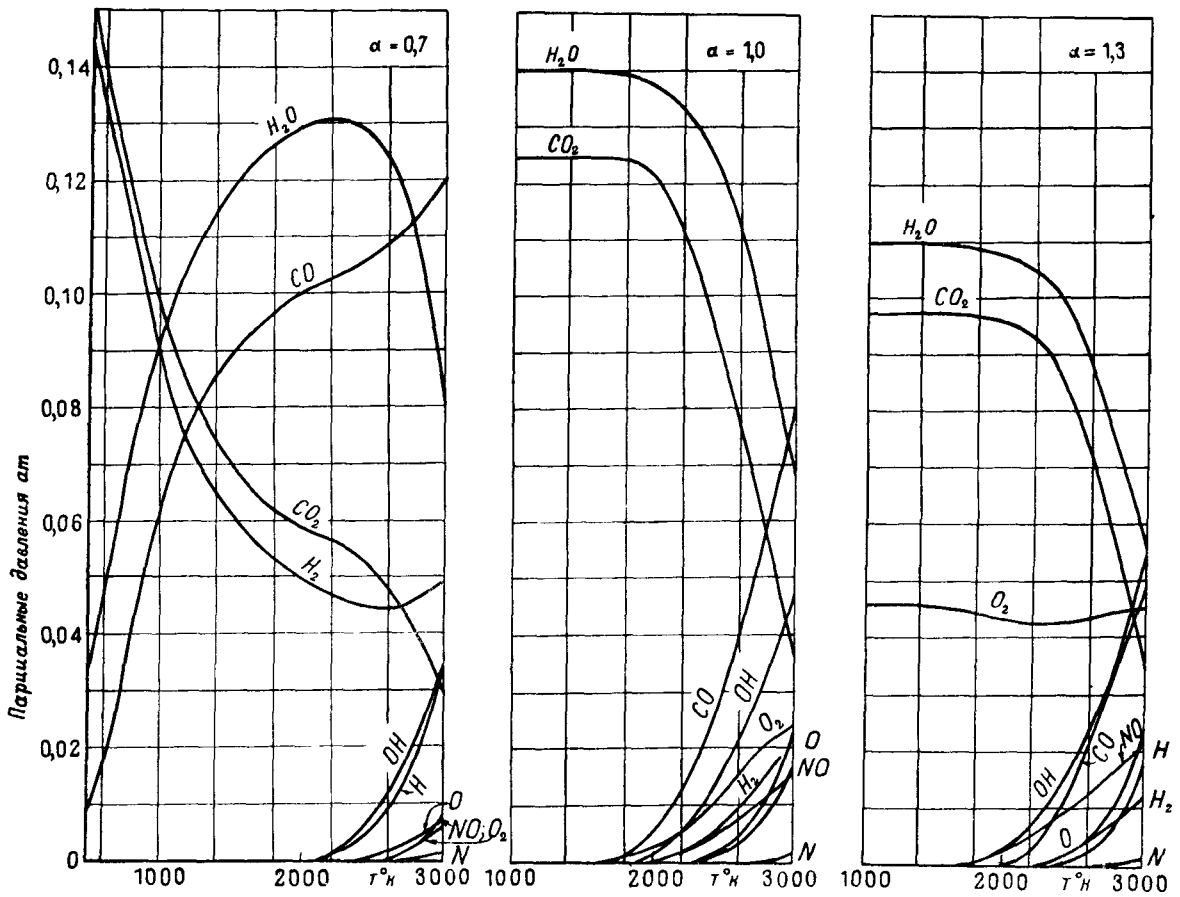
Таблица 11

Диапазоны давлений [ат]	Отсутствие диссоциации	Слабая диссоциация	Сильная диссоциация
	диапазоны температур [°K]		
0,1—5	< 1600	1600—2400	> 2400
5—25	< 1800	1800—2600	> 2600
25—100	< 2000	2000—2800	> 2800
100—500	< 2200	2200—3000	> 3000

Для иллюстрации изменения химического состава в зависимости от температуры ниже, в табл. 12—14 и на графиках фиг. 4—6, приведено изменение химического состава

¹ При установлении нижней границы „слабой диссоциации“ реакцию водяного газа при $\alpha < 1$ и реакцию образования NO при $\alpha > 1$ мы не называем диссоциацией, имея в виду, что число молекул постоянно. Равновесие этих реакций легко рассчитать точно. Ниже идет речь о всех других реакциях и способах их учета.

продуктов сгорания октана с воздухом в зависимости от температуры при $\alpha = 0,7; 1,0$ и $1,3$ для $p = 1 \text{ ат}$.



Фиг. 4—6

Таблица 12
Химический состав продуктов сгорания октана при $\alpha=0,7$ и $\Sigma p=1 \text{ ат}$

Наименование компонента	Зона неизменного состава 300°K и ниже	Зона переменного состава													
		Отсутствие диссоциации					Слабая диссоциация				Сильная диссоциация				
		400°	600°	800°	1000°	1200°	1400°	1600°	1800°	2000°	2200°	2400°	2600°	2800°	3000°
Парциальные давления															
N ₂	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6607	0,6604	0,6598	0,6576	0,6521	0,6392	0,6177
H ₂ O	0,0299	0,0304	0,0461	0,0723	0,0934	0,1074	0,1166	0,1231	0,1272	0,1302	0,1317	0,1306	0,1237	0,1075	0,0824
H ₂	0,1497	0,1492	0,1335	0,1073	0,0862	0,0722	0,0630	0,0665	0,0523	0,0490	0,0464	0,0445	0,0440	0,0460	0,0496
CO ₂	0,1597	0,1592	0,1435	0,1173	0,0962	0,0822	0,0730	0,0665	0,0623	0,0589	0,0563	0,0535	0,0491	0,0406	0,0292
CO		0,0005	0,0162	0,0424	0,0635	0,0775	0,0867	0,0932	0,0974	0,1008	0,1033	0,1055	0,1087	0,1144	0,1213
H									0,0001	0,0004	0,0013	0,0036	0,0087	0,0188	0,0374
OH									0,0002	0,0011	0,0040	0,0107	0,0228	0,0370	
NO										0,0001	0,0005	0,0016	0,0042	0,0080	
O ₂												0,0002	0,0008	0,0030	0,0066
O												0,0001	0,0007	0,0031	0,0096
N													0,0001	0,0004	0,0012

¹ На графиках фиг. 4—6 изменение N₂ в зависимости от температуры не показано из-за несоответствия масштабов парциальных давлений N₂ и других компонентов. Изменение N₂ в зависимости от температуры можно видеть из табл. 12—14.

Химический состав продуктов сгорания октана при $\alpha=1,0$ и $\Sigma p=1$ ат

Наименование компонента	Зона неизменного состава	Зона переменного состава									
		Слабая диссоциация					Сильная диссоциация				
	Отсутствие диссоциации 1400° К и ниже	1600°	1800°	2000°	2200°	2400°	2600°	2800°	3000°	3200°	
Парциальные давления											
N ₂	0,7356	0,7356	0,7353	0,07333	0,7287	0,7201	0,7061	0,6869	0,6601	0,6310	
H ₂ O	0,1400	0,1399	0,1394	0,1380	0,1336	0,1261	0,1132	0,0939	0,0695	0,0444	
CO ₂	0,1244	0,1242	0,1240	0,1222	0,1115	0,0988	0,0801	0,0572	0,0370	0,0212	
CO		0,0002	0,0004	0,0020	0,0117	0,0231	0,0400	0,0598	0,0803	0,0875	
OH		0,0001	0,0008	0,0025	0,0047	0,0114	0,0216	0,0351	0,0472	0,0574	
H ₂		0,0001	0,0001	0,0005	0,0027	0,0051	0,0091	0,0149	0,0217	0,0257	
NO		0,0001	0,0005	0,0014	0,0017	0,0041	0,0074	0,0118	0,0157	0,0200	
O ₂		0,0001	0,0033	0,0069	0,0049	0,0092	0,0155	0,0219	0,0245	0,0261	
H		Отсутствие компонентов				0,0003	0,0012	0,0039	0,0107	0,0247	0,0476
O		Отсутствие компонентов				0,0002	0,0009	0,0030	0,0084	0,0184	0,0365
N		Отсутствие компонентов						0,0001	0,0004	0,0012	0,0030

Таблица 14

Химический состав продуктов сгорания октана при $\alpha=1,3$ и $\Sigma p=1$ ат

Наименование компонента	Зона неизменного состава	Зона переменного состава									
		Отсутствие диссоциации				Слабая диссоциация			Сильная диссоциация		
	1000° К и ниже	1200°	1400°	1600°	1800°	2000°	2200°	2400°	2600°	2800°	3000°
Парциальные давления											
N ₂	0,7477	0,7476	0,7474	0,7470	0,7464	0,7448	0,7417	0,7353	0,7233	0,7052	0,6813
H ₂ O	0,1095	0,1095	0,1095	0,1093	0,1087	0,1076	0,1045	0,0987	0,0889	0,0733	0,0549
CO ₂	0,0973	0,0973	0,0973	0,0973	0,0973	0,0966	0,0940	0,0867	0,0731	0,0538	0,0347
O ₂	0,0455	0,0455	0,0454	0,0451	0,0442	0,0431	0,0420	0,0418	0,0433	0,0451	0,0452
NO		0,0001	0,0004	0,0009	0,0020	0,0036	0,0059	0,0088	0,0125	0,0171	0,0218
OH				0,0001	0,0013	0,0034	0,0076	0,0147	0,0248	0,0374	0,0489
CO					0,0001	0,0006	0,0029	0,0095	0,0219	0,0392	0,0553
H ₂		Отсутствие компонентов				0,0002	0,0006	0,0019	0,0043	0,0081	0,0127
O						0,0001	0,0006	0,0019	0,0051	0,0120	0,0251
H							0,0002	0,0007	0,0027	0,0079	0,0189
N									0,0001	0,0004	0,0012

IV-4. Давление и удельный объем смеси

При анализе влияния диссоциации на состав смеси мы учитывали выше лишь уравнения стехиометрии, т. е. расход основных веществ на образование продуктов диссоциации, но не учитывали расширение смеси при диссоциации. Математически это выражается в том, что наши методы обеспечивают постоянство суммы $\text{CO}_2 + \text{CO} = \{\text{C}\}$, сумм, дающих $\{\text{H}\}$, $\{\text{O}\}$ и $\{\text{N}\}$, но сумма парциальных давлений всех имеющихся в системе веществ при этом несколько растет по сравнению с нулевым или первым приближением.

По способу вычисления п. д. основных веществ нулевого или первого приближения сумма их равна заданному давлению p_0 (см. первую операцию в разделе IV-1). Сумма п. д. всех веществ состава, найденного при учете диссоциации, равна p , причем $p > p_0$. Физически можно сформулировать это положение таким образом: мы нашли тот удельный

объем, при котором, при заданной температуре, смесь без диссоциации развивает заданное давление p_0 . Объем этот равен:

$$v = \frac{RT}{p_0} [\Sigma]. \quad (IV-4-1)$$

Мы нашли далее парциальные давления отдельных основных веществ в этом объеме в отсутствие диссоциации; сумма их равна p_0 . Затем мы рассмотрели диссоциацию, но не при постоянном давлении, а при постоянном объеме, так как только при протекании реакции в постоянном объеме остаются постоянными суммы $\text{CO}_2 + \text{CO} = \{\text{C}\}$, $\{\text{H}\}$, $\{\text{O}\}$ и $\{\text{N}\}$ (очевидно, что при постоянном давлении и расширяющейся смеси все эти суммы уменьшились бы).

Найденный методами IV-1 и IV-2 состав смеси с учетом диссоциации относится, таким образом, к удельному объему v , данному формулой (IV-4-1), но к давлению p более высокому, чем p_0 .

Можно было бы исправлять расчет, отыскивая то начальное давление p_0 , при котором после диссоциации в постоянном объеме смесь развила бы давление p . Однако для той конечной цели, которую мы преследуем, а именно для построения $I-S$ диаграммы такое усложнение расчета совершенно излишне.

Рассчитав диссоциацию и термодинамические величины при нескольких давлениях p_i , каждое из которых отличается от своего заданного значения p_{0i} , мы разовьем дальше метод интерполяции термодинамических величин по давлению, этот метод позволит путем интерполяции найти термодинамические величины для любых промежуточных давлений, в том числе для всех значений p_{0i} .

Для характеристики влияния диссоциации на давление при постоянном объеме при данной температуре вводим

$$\omega = \frac{p - p_0}{p_0} = \frac{p}{p_0} - 1. \quad (IV-4-2)$$

Величина ω является функцией T и v , однако ее можно рассматривать так же, как функцию T и p , относя к заданной T и к значению p , полученному в результате расчета (при данных T и v).

Проделав ряд расчетов при различных p_0 , T , получаем достаточное количество значений ω и p , чтобы построить интерполяционными методами полную картину зависимости ω от p и T .

Изменение давления характеризует также изменение числа молекул в 1 кг смеси при диссоциации, так как из газовых законов легко получим:

$$\frac{[\Sigma]_{\text{дис}} - [\Sigma]}{[\Sigma]} = \omega, \quad [\Sigma]_{\text{дис}} = [\Sigma] (1 + \omega). \quad (IV-4-3)$$

Точно так же через ω выразим и удельный объем диссоциирующей смеси при любом заданном давлении p и температуре T :

$$v = v_n(p) (1 + \omega), \quad (IV-4-4)$$

где v — искомый объем,

$v_n(p)$ — объем при тех же p и T , вычисленный без диссоциации.

Из уравнений (IV-4-2) и (IV-4-4) также получим:

$$\omega = \frac{p}{p_0} - 1 = \frac{v - v_n(p)}{v_n(p)}. \quad (IV-4-5)$$

Пример 10. Найти отношение приращения удельного объема смеси вследствие диссоциации к удельному объему недиссоциированной смеси (ω), если до диссоциации смесь имела следующие парциальные давления (am): $\text{N}_2 - 7,356$, $\text{CO}_2 - 1,244$, $\text{H}_2\text{O} - 1,400$, а после диссоциации состав смеси оказался:

$$\text{N}_2 - 7,252, \text{CO}_2 - 0,516, \text{H}_2\text{O} - 0,929, \text{CO} - 0,728, \text{O}_2 - 0,223, \text{O} - 0,107, \text{OH} - 0,448,$$

$$\text{H}_2 - 0,184, \text{H} - 0,128, \text{NO} - 0,198, \text{N} - 0,010.$$

Решение. Находим давление недиссоциированной смеси:

$$p_0 = \text{N}_2' + \text{CO}_2' + \text{H}_2\text{O}' = 7,356 + 1,244 + 1,400 = 10 \text{ am}.$$

Далее найдем давление диссоциированной смеси:

$$p = \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{O}_2 + \text{O} + \text{OH} + \text{H}_2 + \text{H} + \text{NO} + \text{N} = 7,252 + 0,516 + 0,929 + 0,728 + \\ + 0,223 + 0,107 + 0,448 + 0,184 + 0,128 + 0,198 + 0,010 = 10,723 \text{ am}.$$

По уравнению (IV-4-5) находим искомое значение ω :

$$\omega = \frac{p}{p_0} - 1 = \frac{10,723}{10,000} - 1 = 0,0723.$$

IV-5. Вычисление энтальпии диссоциированной смеси

Наиболее естественный способ вычисления удельной энтальпии смеси (на 1 кг) заключается в пересчете состава, заданного парциальными давлениями на числа граммолекул и грамматомов различных веществ, приходящихся на 1 кг смеси, после чего с помощью таблицы молярных энтальпий задача решается в точности тем же способом, что и в п. III-2.

В действительности, пользуясь законом Авогадро, устанавливающим, что парциальное давление пропорционально числу граммолекул рассматриваемого вещества в данном объеме, можно произвести вычисление энтальпии, значительно сокращая число арифметических операций по сравнению с намеченным выше „наиболее естественным“ способом.

Рассмотрим объем смеси, численно равный RT . В таком объеме 1 граммоль газа развивает давление, равное 1 (1 атм), и обратно, число молей данного вещества равно его парциальному давлению. Энтальпию всей смеси, содержащейся в этом объеме I , найдем, умножая числа молей на молярные энтальпии, т. е. умножая парциальные давления различных веществ на соответствующие молярные энтальпии этих веществ при рассматриваемой температуре $I = \text{CO}_2 I_{\text{CO}_2} + \text{CO} I_{\text{CO}} + \dots$

Для какого количества вещества мы вычислили энтальпию? Чтобы выяснить это, лучше всего сравнить число молей основных веществ в 1 кг смеси и в рассматриваемом объеме после диссоциации [такое рассмотрение допустимо, так как диссоциация в постоянном объеме (см. выше п. IV-4), очевидно, не меняет полного количества вещества в этом объеме]. Число молей основных веществ в 1 кг смеси равно $[\Sigma]$. Число молей основных веществ в рассматриваемом объеме до диссоциации равно сумме их парциальных давлений до диссоциации, т. е. равно как раз давлению p_0 (ср. начало п. IV-1).

Следовательно, мы нашли энтальпию для $\frac{p_0}{[\Sigma]}$ кг смеси. Удельную энтальпию 1 кг получим, деля найденную величину на $\frac{p_0}{[\Sigma]}$. Окончательно получим:

$$I = \frac{[\Sigma]}{p_0} (\text{CO}_2 I_{\text{CO}_2} + \text{CO} I_{\text{CO}} + \text{H}_2\text{O} I_{\text{H}_2\text{O}} + \text{OH} I_{\text{OH}} + \dots). \quad (\text{IV-5-1})$$

Сумму, заключенную в скобки, удобно вычислять на арифмометре; множитель $\frac{[\Sigma]}{p_0}$ одинаков для всех расчетов, сделанных с данной смесью при различных температурах, но одинаковом давлении p_0 (хотя эти расчеты и относятся в действительности к несколько различным давлениям p диссоциированных смесей).

Пример 11. Найти при $T=3000^\circ$ удельную энтальпию I ккал/кг диссоциированной смеси следующего состава, выраженного в атмосферах п. д.:

$\text{CO}_2 - 1,390$, $\text{CO} - 2,500$, $\text{O}_2 - 0,035$, $\text{O} - 0,022$, $\text{OH} - 0,421$, $\text{H}_2\text{O} - 4,607$, $\text{H}_2 - 1,200$, $\text{H} - 0,185$.

П. д. основных веществ до диссоциации были следующие:

$$\text{CO}_2' = 1,521, \quad \text{CO}' = 2,369, \quad \text{H}_2\text{O}' = 4,988, \quad \text{H}_2' = 1,112.$$

Решение. Вначале найдем p_0 :

$$p_0 = \text{CO}_2' + \text{CO}' + \text{H}_2\text{O}' + \text{H}_2' = 1,521 + 2,369 + 4,988 + 1,112 = 10,000 \text{ ат.}$$

Далее, по уравнению (IV-5-2) определяем $[\Sigma]$ (множитель 1000 появляется, потому что $[\Sigma]$ рассчитывается в молях на кг, а m даны в граммах на моль):

$$[\Sigma] = \frac{1000 p_0}{\text{CO}_2' m_{\text{CO}_2} + \text{CO}' m_{\text{CO}} + \text{H}_2\text{O}' m_{\text{H}_2\text{O}} + \text{H}_2' m_{\text{H}_2}}, \quad (\text{IV-5-2})$$

где m_{CO_2} , m_{CO} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$, m_{H_2} — молекулярные веса соответствующих компонентов смеси:

$$[\Sigma] = \frac{1000 \cdot 10}{1,521 \cdot 44 + 2,369 \cdot 28 + 4,988 \cdot 18 + 1,112 \cdot 2} = 44,4.$$

По уравнению (IV-5-1) находим I для смеси, при этом I_{CO_2} , $I_{\text{CO}} \dots$ берем по таблице энтальпий отдельных газов:

$$\begin{aligned} I &= \frac{[\Sigma]}{p_0} (\text{CO}_2 I_{\text{CO}_2} + \text{CO} I_{\text{CO}} + \text{O}_2 I_{\text{O}_2} + \text{O} I_{\text{O}} + \text{OH} I_{\text{OH}} + \text{H}_2\text{O} I_{\text{H}_2\text{O}} + \text{H}_2 I_{\text{H}_2} + \text{H} I_{\text{H}}) = \\ &= \frac{44,4}{10} (1,390 \cdot 38,97 + 2,500 \cdot 91,20 + 0,035 \cdot 25,5 + 0,022 \cdot 73,57 + 0,421 \cdot 58,01 + 4,607 \cdot 32,29 + \\ &\quad + 1,200 \cdot 80,3 + 0,185 \cdot 94,69) = 2334 \text{ ккал/кг.} \end{aligned}$$

IV-6. Интерполяция энтальпии и объема по давлению

Выше описаны способы вычисления энтальпии и объема диссоциирующих смесей при отдельных избранных значениях температуры и отдельных значений давления, причем давления p к тому же несколько выше намеченных (p_0).

Для интерполяции к промежуточным давлениям выясним зависимость от давления эффектов, связанных с диссоциацией.

По законам химического равновесия парциальные давления продуктов диссоциации пропорциональны давлению в степени ниже первой; отнесенные к полному давлению п. д. продуктов диссоциации пропорциональны давлению в отрицательной степени, так, например, в смеси с избытком кислорода при не слишком сильной диссоциации:

$$H_2 = K_4 \frac{H_2 O}{\sqrt{O_2}} = K_4 \frac{\text{const}_1 p}{\sqrt{\text{const}_2 p}} = \text{const } p^{\frac{1}{2}}, \quad \frac{H_2}{p} = \text{const } p^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{IV-6-1})$$

Дадим сводку зависимостей:

а) в случае избытка кислорода:

$$\frac{OH}{p} \sim p^{-\frac{1}{4}}, \quad \frac{H_2}{p} \sim \frac{CO}{p} \sim \frac{O}{p} \sim \frac{N}{p} \sim p^{-\frac{1}{2}}, \quad \frac{H}{p} \sim p^{-\frac{3}{4}}; \quad (\text{IV-6-2})$$

б) в случае недостатка кислорода:

$$\frac{OH}{p} \sim \frac{H}{p} \sim \frac{N}{p} \sim \frac{NO}{p} \sim p^{-\frac{1}{2}}, \quad \frac{O}{p} \sim \frac{O_2}{p} \sim p^{-1}. \quad (\text{IV-6-3})$$

Для интересующего нас результирующего влияния диссоциации на энтальпию и объем можно ожидать зависимости от давления, приближающейся к виду p^{-n} , где показатель n лежит в пределах между $\frac{1}{3}$ и $\frac{2}{3}$. Зависимость эта не будет точной, так как во-первых, сумма функций вида

$$p^{-n_1} + p^{-n_2} + p^{-n_3} + \dots$$

не может быть точно представлена одной функцией p^{-n} , и, во-вторых, что при значительной диссоциации заметно изменяются п. д. основных веществ, которые уже нельзя в этом случае считать строго пропорциональными давлению.

Однако для выработки метода интерполяции можно использовать тот факт, что приближенно влияние диссоциации пропорционально дробной отрицательной степени давления. При этом рекомендуемые значения n могут быть $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$. Что же касается отыскания самих значений p^{-n} , то их удобнее брать на логарифмической линейке, используя квадратную или кубическую шкалу в комбинации со шкалой обратных величин.

Если стремиться уточнить показатель степени n , то для определения последнего строим график зависимости $\lg [I_{(p, T)} - I_{0(T)}]$ от $\lg p$ и график зависимости $\lg \omega$ от $\lg p$, где $I_{(p, T)}$ — энтальпия диссоциирующей смеси (см. IV-5), $I_{0(T)}$ — энтальпия при той же температуре и высоком давлении, в отсутствие диссоциации (см. III-2) величина ω характеризует зависящее от диссоциации изменение объема (см. IV-4), и, наконец, p — есть сумма парциальных давлений всех веществ в диссоциированной смеси, т. е. то давление, к которому в действительности относился расчет диссоциации. По логарифмическому графику определяем средний угол наклона всех линий, который дает среднее значение показателя n в формулах:

$$I - I_{0(T)} = A p^{-n}, \quad (\text{IV-6-4})$$

$$\omega = B p^{-n}. \quad (\text{IV-6-5})$$

При выборе значения n , учитывая, что точное согласие с одним показателем для всех кривых при всех температурах и давлениях недостижимо, целесообразно произвести некоторое округление и взять величину n , облегчающую дальнейшие расчеты (например, $\frac{1}{3}$ или 0,4, или $\frac{1}{2}$ или 0,6, или $\frac{2}{3}$).

¹ Очевидно, что интерполяционные формулы вида (IV-6-4), (IV-6-5) имеют лишь ограниченную — со стороны низких давлений — область применимости. По формулам (IV-6-4), (IV-6-5) связанные с диссоциацией эффекты неограниченно возрастают при стремлении давления к нулю. В действительности возможное изменение энтальпии, объема и других величин ограничено тем изменением, которое получится при полной диссоциации всех молекул на

Задавшись определенным n , строим для интерполяции графики $I_{(p, T)}$ и ω (откладываются по оси ординат) в зависимости от величины $\Pi = p^{-n}$ (откладываются по оси абсцисс). На этот график наносим все найденные непосредственным вычислением значения I и ω при различных p и T (см. IV-4 и IV-5). Преимущества предлагаемого выбора переменной Π , заменяющей давление, заключаются в следующем:

1) весьма высокое давление $p \rightarrow \infty$ отвечает величине $\Pi = 0$. Таким образом, на графике удается нанести результаты вычислений при весьма высоком давлении — величины $I_{0(T)}$, которые располагаются на оси ординат;

2) величина ω при $p \rightarrow \infty$ стремится к нулю. Таким образом, все кривые ω в предлагаемом графике проходят через начало координат ($\Pi = 0, \omega = 0$).

Соединяя точки, отвечающие одинаковой T , но разным p , получим на графике линии зависимости I и ω от p . Если бы строго был выполнен степенной закон (см. формулы выше) и точно подобран показатель n в выражении переменной $\Pi = p^{-n}$, эти линии превратились бы в прямые:

$$I = I_{0(T)} + A_{(T)} \Pi, \quad (\text{IV-6-6})$$

$$\omega = B_{(T)} \Pi. \quad (\text{IV-6-7})$$

Если в действительности эффективное значение показателя в истинной зависимости I или ω от p несколько отличается от показателя n в выражении $\Pi = p^{-n}$, то вместо линейной мы получим зависимости, отличающиеся от линейных, вида

$$I = I_{0(T)} + A p^{-n_1} = I_{0(T)} + A \Pi^{\frac{n_1}{n}}, \quad (\text{IV-6-8})$$

$$\omega = B p^{-n_2} = B \Pi^{\frac{n_2}{n}} \quad (\text{IV-6-9})$$

Однако при n_1 и n_2 , близких к n , кривые $\Pi^{\frac{n_1}{n}}$ и $\Pi^{\frac{n_2}{n}}$ близки к прямым, идут плавно и допускают удобную интерполяцию. Таким образом, нанеся на график отдельные вычисленные точки, соединяем их ланкалом или отрезками прямых. На полученном графике находим I и ω для любых давлений (вычисляя предварительно соответствующее $\Pi = p^{-n}$) при тех температурах, при которых проделаны все расчеты.

Пример 12. До диссоциации энтальпия продуктов сгорания 95% этилового спирта в жидком кислороде при $\alpha = 0,7$ для 3000°K равна 2335 ккал/кг . При начальном давлении до диссоциации $p_0 = 0,1 \text{ ат}$ для той же температуры указанная смесь после диссоциации имеет $p = 0,1325 \text{ ат}$ и $I = 4085 \text{ ккал/кг}$. Для $p_0 = 1 \text{ ат}$, $p = 1,117 \text{ ат}$ и $I = 2979 \text{ ккал/кг}$. Для $p_0 = 10 \text{ ат}$, $p = 10,36 \text{ ат}$ и $I = 2537 \text{ ккал/кг}$.

Определить энтальпию смеси (I) и отношение приращения объема вследствие диссоциации к начальному объему смеси (ω) для той же температуры при следующих давлениях диссоциирующей смеси $p = 0,5 \text{ ат}$, $p = 5 \text{ ат}$ и $p = 50 \text{ ат}$.

Решение. Вначале находим $I - I_{0(T)}$ для различных значений p_0 .

Для $p_0 = 0,1 \text{ ат}$

$$I - I_{0(T)} = 4085 - 2335 = 1750 \text{ ккал/кг.}$$

Для $p_0 = 1,0 \text{ ат}$

$$I - I_{0(T)} = 2979 - 2335 = 644 \text{ ккал/кг.}$$

Для $p_0 = 10,0 \text{ ат}$

$$I - I_{0(T)} = 2537 - 2335 = 202 \text{ ккал/кг.}$$

Далее по уравнению (IV-4-5) находим ω для различных значений p_0 .

Для $p_0 = 0,1 \text{ ат}$

$$\omega = \frac{p}{p_0} - 1 = \frac{0,1325}{0,1} - 1 = 0,325.$$

Для $p_0 = 1,0 \text{ ат}$

$$\omega = \frac{1,117}{1,000} - 1 = 0,117.$$

Для $p_0 = 10,0 \text{ ат}$

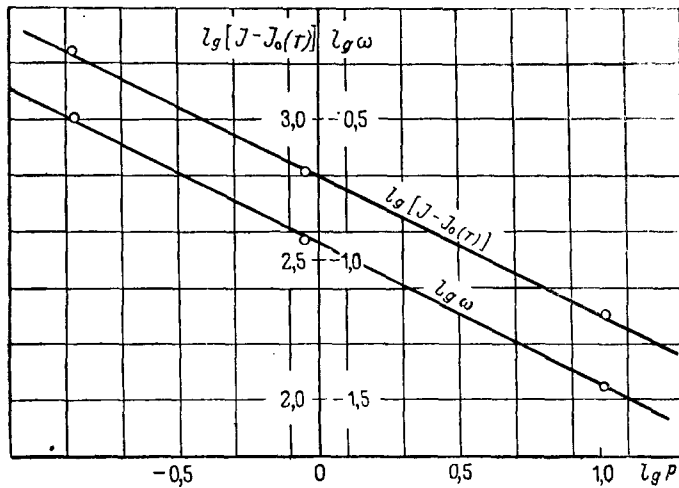
$$\omega = \frac{10,36}{10,00} - 1 = 0,036.$$

Для нахождения показателя n уравнений (IV-6-4) и (IV-6-5) составляем табл. 15.

атомы. Поэтому принципиально при очень малых p (больших Π) линии энтальпии стремятся к горизонтальным асимптотам, отклоняясь от наклонных прямых графиков $I - \Pi$ или $\omega - \Pi$.

Однако легко убедиться в том, что сильное отставание от наклонных прямых в этих координатах возникает лишь в том случае, если диссоциирована значительная часть газа. Энтальпия в этом состоянии будет столь велика, что при горении такое состояние никогда достигнуто не будет. Поэтому высказанное выше замечание о принципиальной ограниченности предлагаемых интерполяционных приемов совершенно не умаляет применимости и ценности этих приемов во всей практически интересной области температур и давлений.

p [ат]	$I - I_0(T)$ [ккал/кг]	ω	$\lg p$	$\lg [I - I_0(T)]$	$\lg \omega$
0,1325	1750	0,325	-0,878	3,243	-0,488
1,117	644	0,117	0,048	2,809	-0,932
10,36	202	0,036	1,015	2,305	-1,444



Фиг. 7

По данным табл. 15 строим график зависимости $\lg [I - I_0(T)]$ от $\lg p$ и график зависимости $\lg \omega$ от $\lg p$ (см. график фиг. 7).

По логарифмическому графику фиг. 7 определяем угол наклона линий:

для $\lg p = -1,0$ имеем $\lg [I - I_0(T)] = 3,29$,

для $\lg p = +1,0$ имеем $\lg [I - I_0(T)] = 2,30$.

Отсюда:

$$n = \frac{\Delta \lg [I - I_0(T)]}{\Delta \lg p} = \frac{2,30 - 3,29}{1 + 1} = 0,495.$$

И далее:

для $\lg p = -1,0$ имеем $\lg \omega = -0,44$,

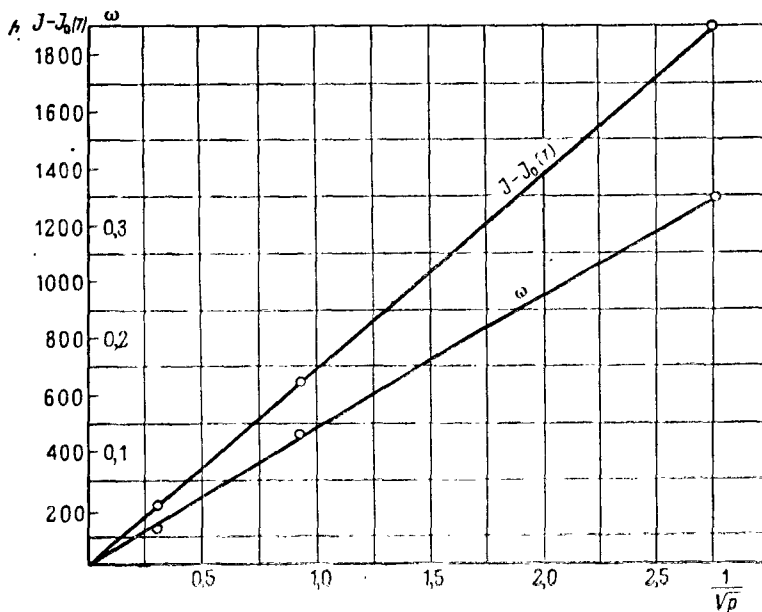
для $\lg p = +1,0$ имеем $\lg \omega = -1,45$.

Отсюда:

$$n = \frac{\Delta \lg \omega}{\Delta \lg p} = \frac{-1,45 + 0,44}{1 + 1} = 0,505.$$

Для $I - I_0(T)$ в уравнении (IV-6-4) и для ω в уравнении (IV-6-5) принимаем величину n , равную $\frac{1}{2}$.

Составляем табл. 16 для построения интерполяционного графика.



Фиг. 8

Таблица 16

p	$\frac{1}{\sqrt{p}}$	$I - I_0(T)$	ω
∞	0	0	0
10,36	0,310	202	0,036
1,117	0,946	644	0,117
0,1325	2,746	1750	0,325

По данным табл. 16 строим интерполяционный график зависимостей

$$I - I_0(T) \text{ и } \omega \text{ от } \frac{1}{\sqrt{p}}$$

(см. график фиг. 8).

По интерполяционному графику фиг. 8 находим $I - I_0(T)$ и ω для заданных давлений.

Для $0,5 \text{ ат}$ $[I - I_0(T)] = 780 \text{ ккал/кг}$;

для 5 ат $[I - I_0(T)] = 315 \text{ ккал/кг}$;

для 50 ат $[I - I_0(T)] = 105 \text{ ккал/кг}$.

Для ω будем иметь соответствующие величины $0,141$; $0,053$ и $0,017$.

Таким образом, для 3000° и $p = 0,5 \text{ ат}$ будем иметь:

$$I = I_0(T) + [I - I_0(T)] = 2335 + 780 = 3115 \text{ ккал/кг},$$

$$\omega = 0,141.$$

Для той же температуры и $p = 5 \text{ ат}$

$$I = 2335 + 315 = 2650 \text{ ккал/кг},$$

$$\omega = 0,053.$$

Для той же температуры и $p = 50 \text{ ат}$

$$I = 2335 + 105 = 2440 \text{ ккал/кг},$$

$$\omega = 0,017.$$

IV-7. Упрощенный метод интерполяции энтальпии и объема по давлению

При наличии определенного опыта можно предвидеть величину показателя n степени давления в интерполяционных формулах вида

$$A + Bp^{-n}.$$

Показатель этот близок к $\frac{1}{2}$ для случая „а“—избытка кислорода и к $\frac{1}{2}$ для случая „б“—недостатка кислорода. Задаваясь определенным значением n и пренебрегая отклонением истинных величин от формулы (IV-7-1), мы сумеем получить полную картину, используя в качестве исходных данных только результаты элементарного расчета при $p \rightarrow \infty$ (в отсутствии диссоциации) и при одном выбранном значении p_0 .

Указанный метод интерполяции особенно может быть рекомендован для случая, когда при переходе от одного давления p_1 , при котором известны I_1 и ω_1 , к другому давлению p_2 с неизвестными значениями I_2 и ω_2 , разности $I_1 - I_2$ и $\omega_1 - \omega_2$ не могут быть большими.

Очевидно, графический метод интерполяции для нахождения I_2 и ω_2 здесь не нужен. Искомые величины I_2 и ω_2 сразу найдутся по уравнениям:

$$I_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-n} [I_1 - I_0(T)] + I_0(T), \quad (\text{IV-7-1})$$

$$\omega_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-n} \omega_1. \quad (\text{IV-7-2})$$

Пример 13. Без диссоциации энтальпия продуктов сгорания керосина в 96% азотной кислоте при $\alpha = 0,7$ для 2800°К равна 2013 ккал/кг . При начальном давлении до диссоциации $p_0 = 10 \text{ ат}$ для той же температуры указанная смесь после диссоциации имеет $p = 10,17 \text{ ат}$ и $I = 2100 \text{ ккал/кг}$. Определить I и ω для той же температуры при давлении диссоциирующей смеси $p = 20 \text{ ат}$.

Решение. Находим $[I - I_0(T)]$ для 2800°К и $p_0 = 10 \text{ ат}$:

$$I - I_0(T) = 2100 - 2013 = 87 \text{ ккал/кг}.$$

Для ω_1 соответственно найдем:

$$\omega_1 = \frac{p_1}{p_0} - 1 = \frac{10,17}{10,00} - 1 = 0,017.$$

Величина $I - I_0(T)$ составляет от $I_0(T)$ всего

$$\frac{87 \cdot 100}{2013} = 4,32\%, \quad \text{а} \quad \omega_1 = \frac{0,017}{1,000} \cdot 100 = 1,7\%.$$

При переходе от 10 к 20 ат величины $I_1 - I_2$ и $\omega_1 - \omega_2$ будут еще меньше.

Поэтому для нахождения I_2 и ω_2 воспользуемся уравнениями (IV-7-1), (IV-7-2). Показатель степени n в указанных уравнениях выбираем равный $\frac{1}{2}$, поскольку в смеси имеем недостаток кислорода

$$I_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-n} [I - I_0(T)] + I_0(T) = \left(\frac{20}{10,17}\right)^{-\frac{1}{2}} 87 + 2013 = 2075 \text{ ккал/кг},$$

$$\omega_2 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-n} \omega_1 = \left(\frac{20}{10,17}\right)^{-\frac{1}{2}} 0,017 = 0,012.$$

Указанный способ расчета менее трудоемок, чем способ, примененный в примере 12, при этом по точности результатов он мало отличается от последнего. Для сравнения определим I_2 и ω_2 по способу, ранее изложенному в разделе IV-6.

Вначале дополнительно определяем I и ω для какого-либо другого значения p_0 , в данном случае принимаем $p_0 = 1 \text{ ат}$. Опуская расчеты по определению химического состава для данной температуры при $p_0 = 1 \text{ ат}$, находим $I = 2284 \text{ ккал/кг}$ и $\omega = 0,051$.

Имея I и ω для трех значений p (p_∞ , $p = 1,051$, $p = 10,17$), графически определяем показатель степени n в уравнениях (IV-6-4) и (IV-6-5):

$$I - I_{0(T)} = Ap^{-n}, \quad (IV-6-4)$$

$$\omega = Bp^{-n}. \quad (IV-6-5)$$

В уравнении (IV-6-4) $n = 0,502$, в уравнении (IV-6-5) $n = 0,484$.

Для $I - I_{0(T)}$ и ω принимаем величину $n = \frac{1}{2}$. Строим интерполяционный график зависимостей $I - I_{0(T)}$ и ω от $\frac{1}{\sqrt{p}}$.

По интерполяционному графику находим $I - I_{0(T)}$ и ω для заданного давления $p = 20$ ат:

$$I - I_{0(T)} = 61 \text{ ккал/кг} \quad \text{или} \quad I = 2013 + 61 = 2074 \text{ ккал/кг},$$

$$\omega = 0,012.$$

Таким образом, по уточненному способу имеем $I = 2074$ и $\omega = 0,012$, по упрощенному $I = 2075$ и $\omega = 0,012$. Для данного случая выгодность упрощенного способа интерполяции по сравнению с уточненным — очевидна.

IV-8. Расчет энтропии диссоциирующей смеси при помощи энтальпии и удельного объема

Ранее было найдено выражение удельной энтропии смеси при высоком давлении p_v , при котором диссоциация практически отсутствует:

$$S_{(T, p_v)} = S_{0(T)} - R[\Sigma] \ln p_v \quad (IV-8-1)$$

и дан способ вычисления функции $S_{0(T)}$.

Энтропию при давлении p , при котором имеет место диссоциация, найдем, интегрируя вдоль изотермы от p_v до p термодинамическое выражение дифференциала энтропии:

$$dS = \frac{dI - v dp}{T}. \quad (IV-8-2)$$

Вдоль изотермы, при $T = \text{const}$, найдем:

$$\begin{aligned} S_{(T, p)} - S_{(p_v, T)} &= \int_{p_v}^p dS = \frac{1}{T} \left\{ \int_{p_v}^p dI - \int_{p_v}^p v dp \right\} = \\ &= \frac{1}{T} \left\{ I_{(T, p)} - I_{(p_v, T)} - \int_{p_v}^p \frac{[\Sigma] RT(1 + \omega)}{p} dp \right\} = \\ &= \frac{I_{(T, p)} - I_{0(T)}}{T} - R[\Sigma] \lg \frac{p}{p_v} - R[\Sigma] \int_{p_v}^p \frac{\omega dp}{p}. \end{aligned} \quad (IV-8-3)$$

Мы использовали то обстоятельство, что при высоком давлении энтальпия стремится к предельному в отсутствии диссоциации значению $I_{0(T)}$, вычисление которого дано в п. III-2.

Величина ω при росте давления стремится к нулю; поэтому верхний предел (p_v) в интеграле может быть заменен на ∞ .

Подставляя выражение $S_{(p_v, T)}$, получим после сокращений:

$$S_{(T, p)} = S_{0(T)} + \frac{I_{(T, p)} - I_{0(T)}}{T} - R[\Sigma] \lg p + R[\Sigma] \int_p^\infty \omega \frac{dp}{p}. \quad (IV-8-4)$$

Если, с достаточной точностью, можно принять $\omega = Bp^{-n}$, то интеграл легко вычислить:

$$\int_p^\infty Bp^{-n} \frac{dp}{p} = \frac{B}{n} p^{-n} = \frac{\omega p}{n}, \quad (IV-8-5)$$

так что

$$S_{(T, p)} = S_{0(T)} + \frac{I_{(T, p)} - I_{0(T)}}{T} - R[\Sigma] \lg p + R[\Sigma] \frac{\omega}{n}(p). \quad (IV-8-6)$$

Если, однако, в координатах $\omega - \Pi$ (где $\Pi = p^{-n}$) зависимость заметно отличается от прямой, то интеграл придется найти численным интегрированием или ~~этой~~ кривой $\omega(\pi)$ двумя или тремя прямолинейными участками. При этом имеет место закон преобразования переменных:

$$\int_p^\infty \omega \frac{dp}{p} = \frac{1}{n} \int_0^n \omega \frac{d\Pi}{\Pi}, \quad (\text{IV-8-7})$$

где n — показатель в законе преобразования переменной $\Pi = p^{-n}$ и верхний предел интегрирования по Π отвечает интересующему нас давлению p , при котором определяется энтропия. Заметим, что весь последний член сравнительно мал: действительно диссоциация, при которой на 1 кг смеси возникает из 1 моля углекислоты дополнительно 1 моль окиси углерода и 0,5 моля кислорода, увеличивает энтальпию смеси приблизительно на 60 000 кал, что при температуре 2500°K увеличит энтропию на 24 кал/град. При такой диссоциации величина числа молей увеличивается на $\frac{1}{2}$, величина ω растет на $\frac{0,5}{[\Sigma]}$,

показатель n для реакции диссоциации углекислоты лежит между $\frac{1}{2}$ и 1 (для избытка и для недостатка кислорода).

Таким образом, изменение энтропии, зависящее от последнего члена, при такой диссоциации составит от $0,5R$ до R , т. е. от 1 до 2 кал/град, или всего от 4 до 8% изменения энтропии, зависящего от теплоты реакции. Поэтому нет надобности в вычислении интеграла $\int \omega \frac{dp}{p}$ с большой точностью; оценка его по простой формуле, предполагающей степенную зависимость, дает достаточную точность окончательного результата. При определении $S_{(T,p)}$ в интервале p и T , при которых $I_{(T,p)} - I_{0(T)}$ сравнительно мало изменяется, может быть применен аналитический способ решения соответствующего интеграла. Для указанной цели вначале находим зависимость между $I_{(T,p)} - I_{0(T)}$ и p при различной температуре согласно уравнению (IV-6-4):

$$I_{(T,p)} - I_{0(T)} = Ap^{-n}. \quad (\text{IV-6-4})$$

Величину показателя n определяем по способу, указанному в разделе IV-6.

Величины A , B , n определяем из графиков или более точно по методу наименьших квадратов:

$$\sum_{i=1}^m \left\{ [I_{(T,p)_i} - I_{0(T)}] - Ap_i^{-n} \right\}^2 = \min,$$

откуда

$$A = \frac{\sum_{i=1}^m [I_{(T,p)_i} - I_{0(T)}] p_i^{-n}}{\sum_{i=1}^m p_i^{-2n}}. \quad (\text{IV-8-8})$$

Аналогично находим величину B в уравнении (IV-6-5):

$$\omega = Bp^{-n}, \quad (\text{IV-6-5})$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^m \omega_i p_i^{-n}}{\sum_{i=1}^m p_i^{-2n}}. \quad (\text{IV-8-9})$$

Поэтому

$$\begin{aligned} S_{(T,p)} &= S_{0(T)} + \frac{I_{(T,p)} - I_{0(T)}}{T} - \frac{1}{T} \int \omega dp = \\ &= S_{0(T)} + \frac{A}{T} p^{-n} - R[\Sigma] \int \frac{1 + Bp^{-n}}{p} dp = \\ &= S_{0(T)} + \left(\frac{A}{T} + \frac{1}{n} R[\Sigma] B \right) p^{-n} - R[\Sigma] \ln p. \end{aligned} \quad (\text{IV-8-10})$$

Пример 14. Определить энтропию продуктов сгорания октана с воздухом при $\alpha = 1,3$, $T = 2800^\circ$ и $p = 8$ ат, если известно:

- 1) при $p = 0,1101$ $\omega = 0,1008$,
при $p = 1,0462$ $\omega = 0,0462$,
при $p = 10,199$ $\omega = 0,0199$.

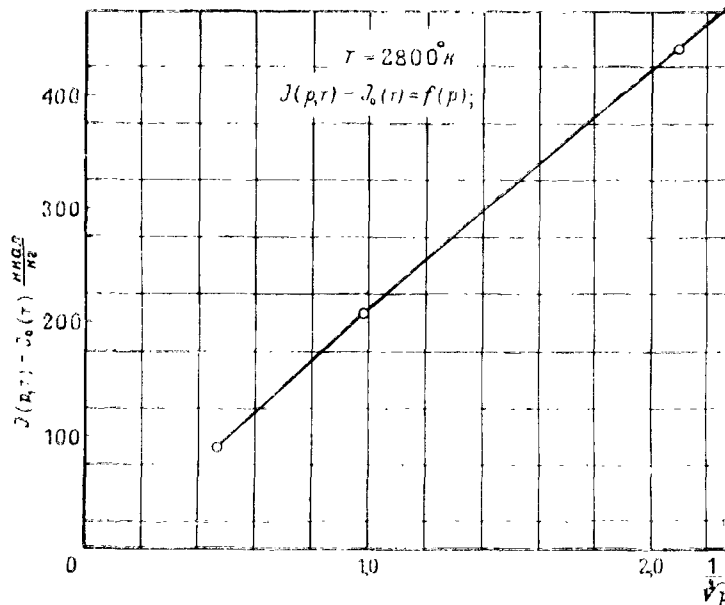
2) Зависимость изменения ω от p дается уравнением

$$\omega = Bp^{-\frac{1}{3}}.$$

3) $[\Sigma] = 34,96$ мол/кг.

4) $S_{0(2800^\circ)} = 0,6677$ ккал/кг (за нулевое значение энтропии принята S при 300°K).

5) График зависимости $I_{(2800^\circ, p)} - I_{0(2800^\circ)}$ от $\frac{1}{\sqrt[3]{p}}$. См. график фиг. 9¹.



Фиг. 9

Решение. Для определения $S_{(2800; 10,2)}$ воспользуемся уравнением (IV-8-6):

$$S_{(T, p)} = S_{0(T)} + \frac{I_{(T, p)} - I_0(T)}{T} - R[\Sigma] \ln p + R[\Sigma] \frac{\omega(p)}{n}. \quad (\text{IV-8-6})$$

Согласно уравнению (IV-8-5)

$$\frac{\omega(p)}{n} = \frac{Bp^{-n}}{n}. \quad (\text{IV-8-5})$$

Вначале определяем величину B по уравнению (IV-8-9)

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n [\omega_i p_i^{-\frac{1}{3}}]}{\sum_{i=1}^n p_i^{-\frac{1}{3}}}. \quad (\text{IV-8-9})$$

Подставляя в уравнение (IV-8-9) данные п. 1, найдем:

$$B = \frac{0,1008 \cdot 0,1101^{-\frac{1}{3}} + 0,0462 \cdot 1,0462^{-\frac{1}{3}} + 0,0199 \cdot 10,199^{-\frac{1}{3}}}{0,1101^{-\frac{2}{3}} + 1,0462^{-\frac{2}{3}} + 10,199^{-\frac{2}{3}}} = 0,0479.$$

По графику фиг. 8 находим $I_{(2800; 8)} - I_{0(2800)}$. Указанная разница равна 99,5 ккал/кг.

¹ Линия проходит через начало координат.

Для R берем величину $0,001986$ ккал/град. После подстановки соответствующих значений в уравнение (IV-8-6), находим искомое значение энтропии:

$$S_{(2800; 8)} = 0,6677 + \frac{99,5}{2800} - 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 2,303 \lg 8 + \\ + \frac{3 \cdot 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 0,0479}{3 \sqrt{8}} = 0,5920 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

IV-9. Прямой метод расчета энтропии

Другой способ расчета энтропии (результат которого отметим штрихом для отличия от результата расчета первым способом) основан на использовании таблицы энтропии газов, входящих в состав равновесно диссоциированных продуктов горения. Таблица эта дана в приложении (см. табл. 5 приложения). В таблице дана энтропия S'_l одной молекулы каждого реагирующего газа (индекс l отличает различные газы) при атмосферном давлении и различных температурах. Энтропия моля l этого газа при парциальном давлении p_l равна

$$S' = S'_l - R \ln p_l. \quad (\text{IV-9-1})$$

Удельная энтропия 1 кг продуктов горения определится по формуле аналогичной (IV-5-1):

$$S' = \frac{[\Sigma]}{p_0} [\text{CO}_2 S'^{\text{CO}_2} + \text{CO} S'^{\text{CO}} + \text{H}_2\text{O} S'^{\text{H}_2\text{O}} + \text{OH} S'^{\text{OH}} + \dots] = \\ = \frac{[\Sigma]}{p_0} [(\text{CO}_2 S'_1^{\text{CO}_2} + \text{CO} S'_1^{\text{CO}} + \dots) - R (\text{CO}_2 \ln \text{CO}_2 + \text{CO} \ln \text{CO} + \dots)] = \\ = \frac{[\Sigma]}{p_0} [(\text{CO}_2 S'_1^{\text{CO}_2} + \text{CO} S'_1^{\text{CO}} + \dots) - 2,3R (\text{CO}_2 \lg_{10} \text{CO}_2 + \text{CO} \lg_{10} \text{CO} + \dots)], \quad (\text{IV-9-2})$$

где CO_2 , CO и т. д. — парциальные давления соответствующих газов в атмосферах абсолютных,

\ln — натуральный логарифм,

\lg — десятичный логарифм.

Наиболее удобна для практического расчета последняя запись формулы. Располагая таблицей состава, т. е. парциальных давлений в равновесии, составляем таблицу десятичных логарифмов п. д. и затем (на арифмометре) вычисляем отдельно обе суммы произведений. Такой расчет дает S при той T , которой отвечает состав и взятые из таблицы S'_l и при том давлении p_1 , которое равно сумме всех п. д.

Для того, чтобы найти таким же способом предельное выражение энтропии при высоком давлении, напишем п. д. основных компонентов при высоком давлении, пользуясь вычисленным в III-1 составом, выраженным в виде числа молей на килограмм $[\text{CO}_2]$, $[\text{H}_2\text{O}] \dots$:

$$\text{CO}_2 = p \frac{[\text{CO}_2]}{[\Sigma]}; \quad \text{H}_2\text{O} = p \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\Sigma]} \dots \quad (\text{IV-9-3})$$

Заметим, что при высоком давлении в отсутствие диссоциации значения p и p_0 не отличаются.

Подставляя величины п. д. в выражение энтропии, найдем:

$$S' = ([\text{CO}_2] S'_1^{\text{CO}_2} + [\text{CO}] S'_1^{\text{CO}} + \dots) + R \{ [\Sigma] \ln [\Sigma] - \\ - ([\text{CO}_2] \ln [\text{CO}_2] + [\text{CO}] \ln [\text{CO}] \dots) \} - R [\Sigma] \ln p. \quad (\text{IV-9-4})$$

При сопоставлении результатов расчета двумя способами заметим, что они связаны с различным выбором точек начала отсчета. В первом способе принято

$$S = 0 \text{ при } T = 300^\circ \text{ и } p = 1 \text{ ат.} \quad (\text{IV-9-5})$$

Во втором способе приняты за ноль: $S_1^{\text{CO}_2}$, $S_1^{\text{H}_2\text{O}}$, $S_1^{\text{O}_2}$, $S_1^{\text{N}_2}$, при 300°K и п. д., равном 1 ата, п. д. $\text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 = \text{N}_2 = 1$. Поэтому при 300°K и $p = 1$ ата энтропия продуктов горения, представляющих собой смесь различных газов, п. д. каждого из которых меньше 1, вычисленная вторым способом, не равна нулю:

$$S'_{(300; 1)} \neq 0. \quad (\text{IV-9-6})$$

Ее значение найдем по формуле (IV-9-4), подставляя $p = 1$. В случае „а“ — избытка кислорода — все S_1 основных продуктов при 300°K равны 0. Величина $S_{(300; 1)}$ представляет собой энтропию смешения газов; в случае „б“ — недостатка кислорода — основные продукты содержат H_2 и CO и в величину $S'_{(300; 1)}$ войдет изменение энтропии в мысленном опыте получения H_2 и CO из H_2O и CO_2 . Окончательно для сопоставления результатов воспользуемся выражением:

$$S_{(T, p)} = S'_{(T, p)} - S'_{(300; 1)} \quad (\text{IV-9-7})$$

Такое сопоставление представляет очень большую ценность для проверки всего расчета, так как мы определяем S по энтальпии смеси, а S' — по ее составу. Константы равновесия, теплоты реакции, удельные энтальпии и энтропия S газов внутренне связаны между собой. Тожественное выполнение равенства (IV-9-7) возможно лишь в том случае, если расчеты равновесного состава, энтальпии и энтропии были проделаны без ошибок.

Пример 15. Определить прямым методом энтропию смеси газов для случая, указанного в примере 14, для продуктов сгорания октана с воздухом при $\alpha = 1,3$, $T = 2800^\circ$ и $p = 10,2 \text{ ат}$, если известно, что при заданных условиях смесь имеет следующий химический состав, выраженный в парциальных давлениях:

$$\begin{aligned} \text{N}_2 - 7,393, \quad \text{CO}_2 - 0,784, \quad \text{CO} - 0,189, \quad \text{O}_2 - 0,412, \quad \text{O} - 0,036, \\ \text{OH} - 0,231, \quad \text{H}_2\text{O} - 0,937, \quad \text{H}_2 - 0,034, \quad \text{H} - 0,016, \quad \text{NO} - 0,167. \end{aligned}$$

При 300°K химический состав продуктов сгорания, выраженный в *моль/кг*, будет следующий:

$$[\text{N}_2] - 26,14, \quad [\text{CO}_2] - 3,40, \quad [\text{O}_2] - 1,59, \quad [\text{H}_2\text{O}] - 3,82, \quad p_0 = 10 \text{ ат}, \quad [\Sigma] = 34,96 \text{ моль/кг}.$$

Решение. Расчет ведем по уравнению (IV-9-7):

$$S_{(T, p)} = S'_{(T, p)} - S'_{(300; 1)} \quad (\text{IV-9-7})$$

Вначале определяем $S'_{(T, p)}$ по уравнению (IV-9-2):

$$S'_{(T, p)} = \frac{[\Sigma]}{p_0} \{ (\text{CO}_2 S_1^{\text{CO}_2} + \text{CO} S_1^{\text{CO}} + \dots) - 2,303 R (\text{CO}_2 \lg \text{CO}_2 + \text{CO} \lg \text{CO}) \}. \quad (\text{IV-9-2})$$

Ход расчета $S'_{(T, p)}$ по уравнению (IV-9-2) представлен в табл. 17.

Таблица 17

Наименование компонента	S_1^i [кал/° моль]	Парциальное давление p_i [ат]	$p_i S_1^i$	$\lg p_i$	$p_i \lg p_i$
N_2	17,35	7,393	128,23	0,869	+6,423
CO_2	27,76	0,784	21,77	-0,106	-0,083
CO	38,31	0,189	7,24	-0,724	-0,137
O_2	18,27	0,412	7,53	-0,385	-0,159
O	25,14	0,036	0,90	-1,444	-0,052
OH	25,95	0,231	5,99	-0,636	-0,147
H_2O	22,20	0,937	20,80	-0,028	-0,026
H_2	27,25	0,034	0,93	-1,469	-0,050
H	28,22	0,016	0,45	-1,796	-0,029
NO	20,81	0,167	3,48	-0,777	-0,130
Σ	—	10,199	197,38	—	+5,610

Подставляя полученные значения в уравнение (IV-9-2), найдем:

$$S'_{(T, p)} = \frac{[\Sigma]}{1000p} (\Sigma p_i S_1^i - 4,573 \Sigma p_i \lg p_i) = \frac{34,96}{1000 \cdot 10} (197,38 - 4,573 \cdot 5,61) = 0,6003 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

Для определения S' ($300^\circ; 1$) воспользуемся уравнением (IV-9-4):

$$\begin{aligned} S' = \{ [\text{CO}_2] S_1^{\text{CO}_2} + [\text{CO}] S_1^{\text{CO}} + \dots \} + R \{ [\Sigma] \ln [\Sigma] - ([\text{CO}_2] \ln [\text{CO}_2] + \\ + [\text{CO}] \lg [\text{CO}]) \} - R [\Sigma] \lg p. \end{aligned} \quad (\text{IV-9-4})$$

Если подставить в уравнение (IV-9-4) численные значения для $T = 300^\circ$ и $p = 1 \text{ ат}$ и заметить, что для данной температуры $S_1^{\text{NO}_2} = S_1^{\text{CO}_2} = S_1^{\text{O}_2} = S_1^{\text{H}_2\text{O}} = 0$, а также $R [\Sigma] \ln 1 = 0$, то уравнение это можно переписать в следующем виде:

$$\begin{aligned} S'_{(300; 1)} = R \{ [\Sigma] \ln [\Sigma] - ([\text{N}_2] \ln [\text{N}_2] + [\text{CO}_2] \ln [\text{CO}_2] + [\text{O}_2] \ln [\text{O}_2] + [\text{H}_2\text{O}] \ln [\text{H}_2\text{O}]) \} = \\ = 0,004573 \{ 34,96 \lg 34,96 - (26,14 \lg 26,14 + 3,4 \lg 3,4 + 1,59 \lg 1,59 + 3,82 \lg 3,82) \} = 0,0574 \text{ ккал/кг}^\circ. \end{aligned}$$

Окончательно будем иметь:

$$S_{(2800; 10,2)} = S' - S'_{(300; 1)} = 0,6003 - 0,0574 = 0,5429 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

Для сравнения данного прямого метода определения энтропии с методом определения энтропии при помощи энтальпии и удельного объема, проведем расчет энтропии для указанного случая по последнему методу.

По графику фиг. 9 примера 14 найдем $I_{(T,p)} - I_{0(T)}$ для давления, при котором определялась энтропия прямым методом, а именно для $p = 10,2 \text{ ат}$. Указанная разность $I_{(2800; 10,2)} - I_{0(2800)} = 91,7 \text{ ккал/кг}$.

Согласно исходным данным примера 14 и полученной нами разности $I_{(2800,8)} - I_{0(2800)}$ уравнение (IV-8-6) можно переписать в виде:

$$S_{(2800; 10,2)} = S_{0(2800)} + \frac{I_{(2800; 10,2)} - I_{0(2800)}}{2800} - R[\Sigma] \lg p + R[\Sigma] \frac{\omega(p)}{n} = 0,6667 + \frac{91,7}{2800} - 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 2,303 \lg 10,2 + \frac{3 \cdot 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 0,0479}{3 \sqrt{10,2}} = 0,5440 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

Таким образом, при расчете энтропии при помощи энтальпии и удельного объема мы получим $S = 0,5440 \text{ ккал/кг}$. Определяя S для того же случая, но прямым методом, мы нашли выше величину, равную $0,5429 \text{ ккал/кг}$. Расхождение не превышает 0,2%. Принимая во внимание большое различие между указанными двумя методами расчета энтропии, совпадение результатов наших расчетов можно считать вполне удовлетворительным.

IV-10. Интерполяция энтропии по давлению

Имея три или даже два значения энтропии при соответствующих значениях давления, можно довольно точно определить энтропию для любых значений давления, лежащих между искомыми.

Для этой цели откладываем величину $S + R[\Sigma] \ln p$ по ординате и $\Pi = p^{-n}$ по абсциссе, где Π — переменная, которую в разделе IV-6 мы использовали для интерполяции энтальпии. Линии, соединяющие точки, относящиеся к различным p , но одинаковой T , в этом графике мало отличаются от прямых и допускают весьма удобную и надежную интерполяцию. Найдя при заданных T и p (притом при любом промежуточном p) по графику $S + R[\Sigma] \ln p$, легко определить и самую величину S , интересующую нас.

Пример 16. Энтропия продуктов сгорания октана в воздухе при $\alpha = 1,3$ и $T = 2800^\circ$ (см. примеры 14 и 15) для давления диссоциированной смеси $p = 0,1101 \text{ ат}$ имеет величину $S = 0,9998 \text{ ккал/кг}^\circ$, для $p = 1,0462 \text{ ат}$, $S = 0,7484 \text{ ккал/кг}^\circ$, для $p = 10,199 \text{ ат}$, $S = 0,5435 \text{ ккал/кг}^\circ$. Определить S при той же температуре для $p = 5 \text{ кг/см}^2$.

Решение. Показатель степени n берем тот же, что и для примера 14, — $n = -\frac{1}{3}$. Имея в виду, что $[S] = 34,96 \text{ моль/кг}$, найдем величину $R[\Sigma] \lg p$:

$$R[\Sigma] \lg p = 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 2,303 \lg p = 0,1599 \lg p.$$

Составляем табл. 18.

Таблица 18

p [ат]	$\Pi = \frac{1}{3 \sqrt{p}}$	S [ккал/кг $^\circ$]	$S + 0,1599 \lg p$
0,1101	2,085	0,9998	0,8465
1,0462	0,985	0,7484	0,7515
10,199	0,4612	0,5435	0,7046

Строим график зависимости $S + 0,1599 \lg p$ от Π (см. фиг. 10).

Все три точки довольно точно ложатся на прямую. Находим Π для искомого значения $p = 5 \text{ ат}$:

$$\Pi = \frac{1}{3 \sqrt{5}} = \frac{1}{3 \sqrt{5}} = 0,585.$$

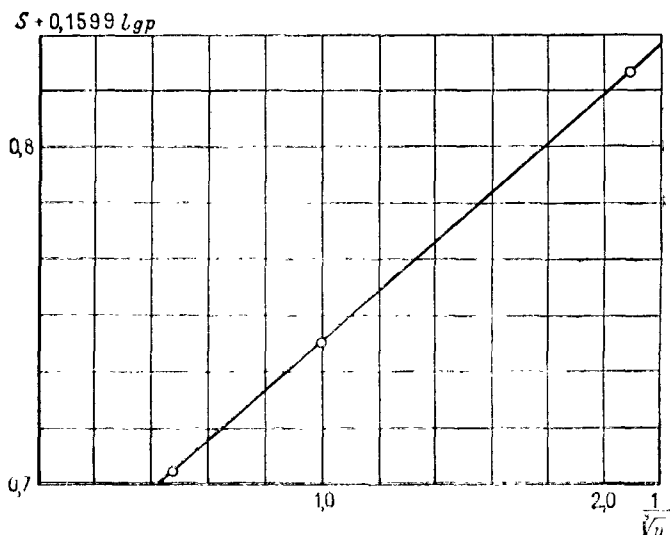
По графику фиг. 9 находим для значения $\Pi = 0,585$ величину $S + 0,1599 \lg p$. Указанная величина равна $0,7160$. Определяем величину $0,1599 \lg p$ для $p = 5 \text{ ат}$:

$$0,1599 \lg p = 0,1599 \lg 5 = 0,1118.$$

Находим искомое значение энтропии:

$$S = 0,7155 - 0,1118 = 0,6037 \text{ ккал/кг}^\circ,$$

Для сравнения найдем значение S при 5 ат другим методом. В данном случае определение S прямым методом нерационально, поскольку нам неизвестен химический состав смеси при 5 ат , а определение хими-



Фиг. 10

ческого состава при 5 ат сильно усложнит расчет. Поэтому для сравнительного определения остановимся на определении S через энтальпию и удельный объем. Расчет ведем по уравнению (IV-5-6):

$$S_{(T, p)} = S_{0(T)} + \frac{I_{(T, p)} - I_{0(T)}}{T} - R[\Sigma] \lg p + R[\Sigma] \frac{Bp^{-n}}{n}. \quad (\text{IV-8-6})$$

Из данных примера 14 имеем:

$$S_{0(T)} = S_{0(2800)} = 0,6677 \text{ ккал/кг.}$$

Величину $I_{(T, p)} - I_{0(T)}$ берем по графику фиг. 9, она равна $119,2 \text{ ккал/кг}$:

$$\begin{aligned} R &= 0,001986 \text{ ккал/кг,} \\ [\Sigma] &= 34,96 \text{ мол/кг,} \\ B &= 0,0479, \\ n &= 3. \end{aligned}$$

Подставляя эти значения в уравнение (IV-8-6), получим:

$$S_{(2800, p)} = 0,6677 + \frac{119,2}{2800} - 0,001986 \cdot 34,96 \cdot 2,303 \lg 5 + 0,001986 \cdot 34,96 \frac{0,0479 \cdot 3}{3} - 0,6045.$$

Таким образом, интерполяция дает значение энтропии S $0,6037 \text{ ккал/кг}^\circ$, непосредственный расчет энтропии через энтальпию и удельный объем дает $S = 0,6045 \text{ ккал/кг}^\circ$. В пределах точности графического определения S имеем совпадение результатов.

V. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ $I-S$ ДИАГРАММЫ

V-1. Построение $I-S$ диаграммы

Располагая формулами и графиками IV, можно без труда определить I , S и v для любых заданных давлений и температур. Таким образом, можно получить любое количество исходных значений для проведения изобар и изотерм на диаграмме $I-S$. Несколько сложнее проведение на $I-S$ диаграмме линий постоянного объема (изохор) и линий постоянной энергии. С помощью формулы и графиков раздела IV-6 легко вычислить удельный объем и энергию для любых температуры и давления: для этой цели по заданному давлению p вычисляем величину $\Pi = p^{-n}$ и по графикам определяем сначала ω , затем I . Интересующие нас величины объема и энергии найдем по формулам:

$$v = \frac{RT[\Sigma]}{p} (1 + \omega), \quad (\text{V-1-1})$$

$$E = I - pv = I - RT[\Sigma] (1 + \omega). \quad (\text{V-1-2})$$

Для построения изохоры и линии $E = \text{const}$ необходимо решать обратную задачу определения давления, отвечающего данным v или E при различных температурах. Для практического выполнения такого расчета строим график зависимости энергии и удельного объема от давления. Для графиков энергии удобно снова воспользоваться переменной $\Pi = p^{-n}$, в таком графике (по абсциссе Π , по ординате E) линии, отвечающие постоянной температуре, будут мало отличаться от прямых. Для графика удельного объема целесообразно одну из переменных заменить на обратную величину, т. е. строить график либо в координатах: ордината $\frac{1}{v}$, абсцисса p ; либо в координатах: ордината v , абсцисса $\frac{1}{p}$; в обоих случаях изотермы изображаются линиями, которые лишь слабо (только за счет диссоциации) отличаются от прямых. Стремление представить графики в таком виде, чтобы нанесенные на них линии были близки к прямым, обусловлено тем, что на таких графиках увереннее можно проводить интерполяционные линии по небольшому числу точек. Если же затратить больше труда на расчет многих промежуточных значений p и v , то можно построить изотермы в плоскости v и p , близкие к гиперболам. Последующее пользование таким графиком удобнее.

Располагая указанными графиками $E_{(T,p)}$ и $v_{(T,p)}$, находим по ним значения p и T , отвечающие заданной энергии E или значения p и T , отвечающие заданному объему v . По каждой паре значений p и T подыскиваем по формулам и графикам IV-8, IV-9 и IV-10 соответствующие пары значений I и S и, таким образом, получаем возможность нанести на графике $I-S$ точки, отвечающие заданным значениям E или v . Соединяя последовательность таких точек, отвечающих одинаковым E или v , строим кривые $E = \text{const}$ и $v = \text{const}$ на $I-S$ диаграмме.

V-2. Расчет энтальпии смеси исходных веществ

В разделе I-5 было указано, что энтальпия смеси исходных веществ равна сумме энтальпий веществ, входящих в данную смесь, а именно топлива и окислителя:

$$I_{\text{исх}} = g_{\text{топ}} I_{\text{топ}} + g_{\text{окисл}} I_{\text{окисл}}. \quad (\text{V-2-1})$$

Величина $I_{\text{топ}}$ найдется по уравнению:

$$I_{\text{топ}} = Q_p + \Sigma I' - I_{O_2}, \quad (\text{V-2-2})$$

где Q_p — теплота горения данного топлива при $t^\circ\text{C}$ (обычно 18°C),

I_{O_2} — энтальпия при $t^\circ\text{C}$ газообразного кислорода (входящего в состав топлива), необходимого для сжигания при $\alpha = 1$, обуславливающего выделение Q_p при горении данного топлива,

$\Sigma I'$ — сумма энтальпий продуктов сгорания данного топлива с газообразным кислородом при $t^\circ\text{C}$ и $\alpha = 1$,

$I_{\text{окисл}}$ в свою очередь найдем по уравнению:

$$I_{\text{окисл}} = \Sigma I'' - Q_f, \quad (\text{V-2-3})$$

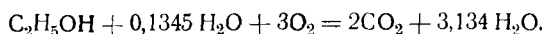
где $\Sigma I''$ — сумма энтальпий отдельных компонентов, входящих в данный окислитель при $t^\circ\text{C}$,

Q_f — теплота образования окислителя при $t^\circ\text{C}$.

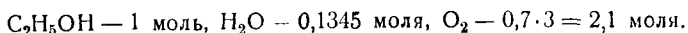
После вычисления $I_{\text{исх}}$ откладываем последнюю величину по ординате, построенной нами $I-S$ диаграммы, через полученную точку проводим прямую параллельно оси абсцисс. В дальнейшем данную прямую будем называть линией «энтальпии исходных веществ».

Пример 17. Определить энтальпию смеси исходных веществ для 95% этилового спирта и жидкого кислорода при $\alpha = 0,7$.

Решение. При $\alpha = 1$ уравнение реакции горения на моль спирта запишется в виде:



При $\alpha = 0,7$ исходная смесь имеет следующий состав:



Сумма молекулярных весов в смеси ($\Sigma n_i m_i$) найдется по уравнению (V-2-4):

$$\Sigma n_i m_i = n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}, \quad (\text{V-2-4})$$

где n_i — число молей для компонента i ,

m_i — молекулярный вес компонента i .

$$\Sigma n_i m_i = 1,0 \cdot 46 + 0,1345 \cdot 18 + 2,1 \cdot 32 = 115,6.$$

В одном килограмме смеси заключается:

$$\left. \begin{aligned} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{\sum n_i m_i} &= \frac{46}{115,6} = 0,3975 \text{ кг}, \\ \text{H}_2\text{O} - \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{H}_2\text{O}}}{\sum n_i m_i} &= \frac{0,1345 \cdot 18}{115,6} = 0,0209 \text{ кг}, \\ \text{O}_2 - \frac{n_{\text{O}_2} m_{\text{O}_2}}{\sum n_i m_i} &= \frac{2,1 \cdot 32}{115,6} = 0,5818 \text{ кг}. \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{итого 95\% спирта} \\ 0,4184 \text{ кг} \end{array}$$

Уравнение (V-2-1) применительно к нашему случаю можно написать в виде:

$$I_{\text{исх}} = 0,3975 I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0,0209 I_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5818 I_{\text{O}_2}. \quad (\text{V-2-3})$$

Из раздела I-5 следует:

$$\begin{aligned} \text{энтальпия } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}) &= 6510 \text{ ккал/кг}, \\ \text{энтальпия жидкой воды } (I_{\text{H}_2\text{O}} \text{ жидк}) &= -459 \text{ ккал/кг}, \\ \text{энтальпия жидкого кислорода } (I_{\text{O}_2} \text{ жидк}) &= -31,25 \text{ ккал/кг}. \end{aligned}$$

Находим энтальпию смеси ($I_{\text{исх}}$) по уравнению (V-2-3):

$$I_{\text{исх}} = 0,3975 I_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 0,0209 I_{\text{H}_2\text{O}} + 0,5818 I_{\text{O}_2} = 0,3975 \cdot 6510 + 0,0209 (-459) + 0,5818 (-31,25) = 2559 \text{ ккал/кг}.$$

V-3. Расчет и построение шкал скоростей истечения и удельных тяг¹

Предполагая использовать диаграмму $I-S$ для определения по ней величин скоростей истечения продуктов сгорания из сопла (W_a м/сек) и получающихся при этом теоретических значений удельных тяг² ($P_{\text{уд}}$ кг сек/кг), необходимо на диаграмме $I-S$ построить если не две шкалы W_a и $P_{\text{уд}}$, то хотя бы одну из них. Очевидно, что указанные шкалы расположатся на оси ординат.

Искомые значения I отметок шкалы W_a сразу же находятся по уравнению (V-3-2):

$$W_a = 91,53 \sqrt{I_{\text{исх}} - I}, \quad (\text{V-3-1})$$

где I — искомое значение энтальпии:

$$I = I_{\text{исх}} - 0,0001194 W_a^2. \quad (\text{V-3-2})$$

Для отметок шкалы $P_{\text{уд}}$ кг сек/кг имеем уравнение (V-3-3):

$$W_a = P_{\text{уд}} g, \quad I = I_{\text{исх}} - 0,0001194 (P_{\text{уд}} g)^2 = 0,000194 \cdot 9,81^2 P_{\text{уд}}^2 = I_{\text{исх}} - 0,01149 P_{\text{уд}}^2. \quad (\text{V-3-3})$$

V-4. Расчет и построение кривых Фанно

Как известно, кривыми Фанно называют линии, на которых постоянно λ — отношение площади сечения сопла (f) к весовому расходу (G кг/сек).

Для каждой такой изолинии будет справедливо соотношение

$$\lambda = \frac{f}{G_{\text{сек}}} = \text{const}_1. \quad (\text{V-4-1})$$

Размерность величины λ , очевидно, будет $\text{м}^2 \text{сек}/\text{кг}$. Эту величину удобнее выразить в значениях диаметра (d) окружности сечения осесимметричного сопла, тогда

$$\delta = \frac{d}{\sqrt{G_{\text{сек}}}} = \text{const}_2. \quad (\text{V-4-2})$$

Выражая d в мм, получим размерность $\delta = [\text{мм сек}^{\frac{1}{2}} \text{кг}^{\frac{1}{2}}]$. Для $G_{\text{сек}} = 1 \text{ кг/сек}$ величина δ численно равна d .

Пусть нам требуется построить кривые Фанно для заданных значений δ_1, δ_2 и т. д. Для любого сечения сопла (f) справедливо соотношение

$$G_{\text{сек}} v = W f,$$

где v — удельный объем смеси.

Во внутренней баллистике пороховых ракет для удельной тяга принято наименование „единичный импульс“.

¹ Мы не останавливаемся на общей теории истечения газа из сопла, подробно изложенной в монографии одного из авторов [16].

² Подразумевается равновесное истечение.

Выражая f через диаметр (d) и делая соответствующую подстановку в уравнение (V-4-2), получим:

$$\delta = 1,128 \sqrt{\frac{v}{W}}. \quad (\text{V-4-3})$$

Согласно уравнению (IV-4-5) и (IV-6-5)

$$\omega = \frac{v - v_n(p)}{v_n(p)} = B p^{-n},$$

или

$$v = v_n(p) [1 + B p^{-n}], \quad (\text{V-4-4})$$

замечая, что

$$v_n(p) = \frac{RT[\Sigma]}{p},$$

уравнение (V-4-4) можно переписать в виде:

$$v = \frac{RT[\Sigma]}{p} [1 + B p^{-n}]. \quad (\text{V-4-5})$$

Подставляя в уравнение (V-4-3) выражения для v и W (V-3-1) и (V-4-5), окончательно получим:

$$\delta = 0,1179 \sqrt{\frac{RT[\Sigma](1 + B p^{-n})}{p \sqrt{I_{\text{исх}} - I}}}. \quad (\text{V-4-6})$$

Имея для каждой температуры ряд сопряженных значений I и p , по уравнению (V-4-5) определяем δ для различных p . Строим для каждой температуры график зависимости δ от p , с полученного графика берем значения p для заданных величин δ_1, δ_2 и т. д. По найденным значениям p определяем I и S для соответствующих величин δ . На основании полученных данных строим кривые Фанно на диаграмме $I-S$.

Каждая кривая имеет точку, на которой касательная вертикальна $\left(\frac{dS}{dI} = 0\right)$, отвечает ряду критических значений $d_{\text{кр}}, p_{\text{кр}}, T_{\text{кр}}, v_{\text{кр}}, W_{\text{кр}}$ для адиабаты, проведенной через данную точку.

V-5. Применение $I-S$ диаграммы для термодинамических расчетов двигателей

Применение $I-S$ диаграммы любой диссоциированной смеси для термодинамического расчета того или иного двигателя ничем не отличается от применения $I-S$ диаграммы недиссоциированной смеси.

При расчете реактивного двигателя температуру сгорания находим по точке пересечения линии "энтальпии исходных веществ" с изобарой, значение которой равно давлению сгорания. При адиабатическом расширении продуктов сгорания² величина энтропии остается постоянной. Опускаем адиабату (вертикаль) из указанной выше точки пересечения на ось абсцисс. Точка касания данной вертикали с соответствующей кривой Фанно непосредственно дает величину критического диаметра сопла для расхода 1 кг/сек. Данная точка также дает критические значения ряда других величин:

$$T_{\text{кр}}, p_{\text{кр}}, v_{\text{кр}}, W_{\text{кр}}.$$

Пересечение указанной выше вертикали с изобарой, которая равна давлению на срезе сопла, дает ряд величин для выходного сечения сопла $T_a, p_a, v_a, W_a, P_{\text{уд}}, d_a$.

Положим, нам задано то давление, которое должно быть достигнуто на выходе из сопла (для получения максимальной удельной тяги при данном состоянии газа в камере

¹ В энтропийной диаграмме № 1, данной в приложении, величина δ обозначена через D .

² Вопрос о том, в какой мере соответствует действительности предположение о химическом и энергетическом равновесном истечении, существенный, повидимому, для высококалорийных горючих смесей, мы здесь не рассматриваем, так же как и вопрос о возможной неполноте смешения и горения газов в камере.

сгорания необходимо, чтобы на срезе сопла давление вытекающего газа было равно давлению в окружающей атмосфере). Очевидно, величины на срезе определяем, находя точку пересечения вертикали с соответствующей изобарой.

Можно решить также обратную задачу: задавшись отношением $\frac{d_a}{d_{кр}}$, определить то давление в камере сгорания, которое необходимо, чтобы при истечении газов из данного сопла на выходе было бы достигнуто заданное давление, и отсюда найти все остальные параметры.

Мы рассмотрели здесь применение $I-S$ диаграммы диссоциированной смеси для расчета изэнтропических процессов, протекающих в реактивном двигателе. Очевидно, что указанная диаграмма может быть использована также при расчете ряда других процессов, например, при исследовании цикла работы двигателя внутреннего сгорания [4] и др.

Пример 18. Реактивный двигатель работает на 95% этиловом спирте и жидком кислороде при $\alpha = 0,7$. Заданная тяга двигателя (P) 6 000 кг. Давление в камере сгорания ($p_{сг}$) 20 ат. Давление в выходном сечении сопла 1 ат. Коэффициент истечения равен 1, коэффициент скорости $\varphi = 0,91$.

Определить: температуру сгорания ($T_{сг}$) и удельный объем смеси перед входом в сопло (v_0); температуру, давление, скорость потока, удельный объем продуктов сгорания в критическом и выходном сечениях сопла ($T_{кр}$, T_a , $p_{кр}$, p_a , $W_{кр}$, W_a , $v_{кр}$, v_a), критический и выходной диаметры сечения сопла $d_{кр}$, d_a , удельную тягу двигателя ($P'_{уд}$) и секундные расходы топлива и окислителя ($G_{топ}$, $G_{окисл}$).

Построить на графике изменение давления (p) температуры (T), скорости (W) газового потока, а также изменение диаметра сечения сопла (d) по его длине.

Решение. Для расчета воспользуемся энтропийной диаграммой 1, данной в приложении.

Температуру сгорания ($T_{сг}$) находим по точке пересечения линии энтальпии исходных веществ ($I = 2559$ ккал/кг) с изобарой $p_{сг} = 20$ ат и соответствующей изотермой $T = 3070^\circ$ К. Найденная точка лежит на изохоре $v = 0,77$ м³/кг.

При адиабатическом расширении величина энтропии остается постоянной. Опускаем адиабату (вертикаль) из вышеуказанной точки на ось абсцисс. Точка касания данной вертикали с соответствующей кривой Фанно дает на последней величину ($\delta_{кр}$) 32,9 м/сек^{1/2}/кг^{1/2}, что равно критическому диаметру для расхода в 1 кг/сек. Указанная точка сразу дает критические значения ряда других величин: $T_{кр} = 2885^\circ$ К; $p_{кр} = 11,5$ ат, $W_{кр} = 1120$ м/сек, $v_{кр} = 0,95$ м³/кг.

При пересечении указанной выше вертикали с изобарой $p = 1$ ат получим ряд величин для выходного сечения сопла: $T = 2070^\circ$ К, $W_{вых} = 2430$ м/сек, $v_{вых} = 8,00$ м³/кг, $P_{уд} = 247,7$ кг сек/кг, $\delta_{вых} = 67$ м/сек^{1/2}/кг^{1/2}.

Полученные величины — теоретические, без учета потерь. Беря, согласно условию, коэффициент истечения 0,91, найдем действительную величину удельной тяги ($P'_{уд}$): $P'_{уд} = 0,91 P_{уд} = 0,91 \cdot 247,7 = 225,5$ кг сек/кг.

Для заданной тяги в 6 000 кг необходим суммарный расход спирта и кислорода:

$$G_{об} = \frac{P}{P'_{уд}} = \frac{6000}{225,5} = 26,6 \text{ кг/сек.}$$

Для смеси 95% этилового спирта с жидким кислородом при $\alpha = 0,7$ в 1 кг смеси заключается 0,418 кг спирта указанной концентрации и 0,582 кг кислорода.

Отсюда секундный расход спирта выразится:

$$G_{топ} = 0,418 \cdot 26,6 = 11,1 \text{ кг/сек.}$$

Секундный расход кислорода соответственно будет

$$G_{ок} = 0,582 \cdot 26,6 = 15,5 \text{ кг/сек.}$$

Критическое и выходное сечения сопла найдем по уравнению (V-4-2):

$$d = \delta \sqrt{\overline{G_{об}}} \quad (V-4-2)$$

Для критического сечения

$$d_{кр} = 32,9 \sqrt{\overline{26,6}} = 170 \text{ мм.}$$

Для выходного сечения соответственно найдем:

$$d_{вых} = 67 \sqrt{\overline{26,6}} = 345 \text{ мм.}$$

Полученные результаты сведены в табл. 19, причем для

$$P_{уд}, G_{об}, G_{топ}, G_{ок}, d_{кр}, d_a$$

даны действительные значения, остальные величины — теоретические без учета потерь.

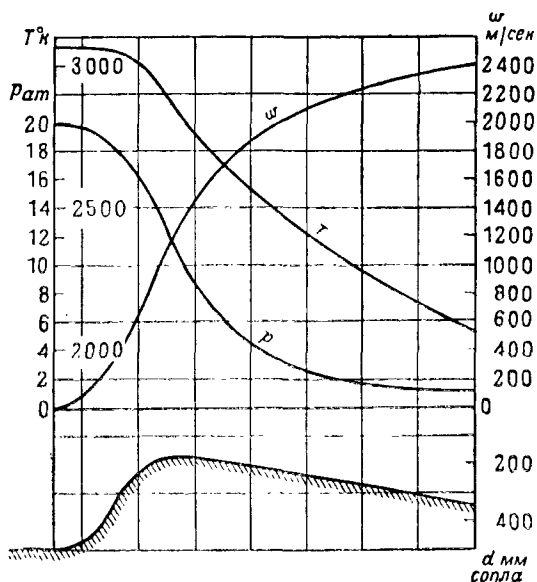
№№ п/п	Наименование характеристик двигателя	Обозначения	Числовые значения
1	Абсолютная тяга двигателя	P	6000 кг
2	Удельная тяга двигателя	$P'_{уд}$	225,5 кг сек/кг
3	Давление в камере сгорания	$p_{сг}$	20 кг/см ²
4	Суммарный расход горючей смеси	$G_{об}$	26,6 кг/сек
5	Расход спирта	$G_{топ}$	11,1 "
6	Расход кислорода	$G_{ок}$	15,5 "
7	Диаметр критического сечения сопла	$d_{кр}$	170 мм
8	Диаметр выходного сечения сопла	d_a	345 "
9	Давление в критическом сечении сопла	$p_{кр}$	11,5 кг/см
10	Давление в выходном сечении сопла	p_a	1 кг/см ²
11	Температура в камере сгорания	$T_{сг}$	3070° К
12	Температура в критическом сечении сопла	$T_{кр}$	2885° К
13	Температура в выходном сечении сопла	T_a	2070° К
14	Скорость потока в критическом сечении сопла	$W_{кр}$	1120 м/сек
15	Скорость потока в выходном сечении сопла	W_a	2430 "
16	Удельный объем газов перед входом в сопло	v_0	0,77 м ³ /кг
17	Удельный объем газов в критическом сечении сопла	$v_{кр}$	0,95 "
18	Удельный объем газов в выходном сечении сопла	v_a	8,00 "

Для построения графика изменения p , T , W и d по длине сопла используем указанную выше адиабату. По точкам пересечения последней с изобарами сразу находим значения T , W и δ для различных давлений. d определяем по уравнению (V-4-2).

На основании полученных результатов составляем табл. 20.

Таблица 20

p [кг/см ²]	T ° К	d [мм]	W [м/сек]
20	3070	—	~ 0
15	2980	182,4	825
12	2900	170,0	1075
$p_{кр} = 11,5$	$T_{кр} = 2885^{\circ}$	$d_{кр} = 169,6$	$W_{кр} = 1120$
10	2845	170,6	1270
8	2765	176,8	1450
6	2680	187,5	1635
4	2545	210,3	1870
2	2320	261,8	2175
$p_a = 1$	$T_a = 2070$	$d_a = 345,0$	$W_a = 2430$



Фиг. 11

По данным табл. 20 строим график фиг. 11.

Пример 19. Прямоточный воздушный реактивный двигатель работает на высоте 15000 м при скорости полета $W_H = 1250$ м/сек. Соответственно с этим, воздух при входе в камеру сгорания имеет температуру $T = 945^{\circ}$ К и давление $p = 26,7$ кг/см². Топливо — октан. Определить секундные расходы топлива при $\alpha = 0,7; 1,0$ и $1,3$, если абсолютная тяга двигателя при этих условиях равна 10 т. Режим работы сопла — расчетный.

К условию задачи прилагаются энтропийные диаграммы продуктов сгорания октана с воздухом для вышеуказанных α (см. диаграммы II, III и IV приложения).

ПРИМЕЧАНИЕ. Скорость заторможенного потока воздуха принимается равной 0. Сгорание в камере происходит при постоянном давлении, равном давлению заторможенного потока ($p_{сг}$). При расширении продуктов сгорания в сопле энтропия их не изменяется.

Решение. Вначале определяем энтальпию 1 кг воздуха (h_a) для температуры сжатия $T = 945^{\circ}$ К.

Для воздуха принимаем состав по весу: кислорода 23,2% и азота 76,8%.

¹ Во входной части при $d = 500$ мм, показанном на фиг. 11, величины практически не отличаются от $d = \infty$.

² Данный пример дается в предположении изоэнтропийного сжатия воздуха (при отсутствии скачка уплотнения на входе диффузора).

Очевидно:

$$I_B = I_{N_2}[N_2] + I_{O_2}[O_2], \quad (V-5-1)$$

где I_{O_2} , I_{N_2} — молярные энтальпии для O_2 и N_2 (см. табл. 2 приложения),
 $[N_2]$, $[O_2]$ — количества граммолей азота и кислорода в 1 кг воздуха,

$$I_B = 6,79 \cdot \frac{1000 \cdot 0,768}{28} + 7,02 \cdot \frac{1000 \cdot 0,232}{32} = 237 \text{ ккал/кг.}$$

Далее найдем энтальпию 1 кг жидкого октана.

Уравнение сгорания октана с кислородом при $\alpha = 1,0$:



По Джессулу [17] теплота горения жидкого н-октана при 25° равна 1306,8 ккал/мол. Согласно уравнению (V-5-2) можно написать:

$$1306,8 = I_{\text{окт}} + 12,5 I_{O_2} - 8 I_{CO_2} - 9 I_{H_2O}, \quad (V-5-3)$$

где I_{O_2} — энтальпия 1 моля газообразного кислорода при 25° Ц,

I_{CO_2} — то же для газообразной углекислоты,

I_{H_2O} — то же, для жидкой воды.

I_{O_2} берем по табл. 2 приложения. Для 25° Ц = 298° К, $I_{O_2} = 2,07$ ккал/моль. Соответственно $I_{CO_2} = 2,24$ ккал/мол. Принимая теплоту испарения воды равной 1057 ккал/моль, и энтальпию газообразной воды при 298° К соответственно равной 2,37 ккал/моль, получим для энтальпии жидкой воды при той же температуре $I_{H_2O} = 2,37 - 10,57 = -8,20$ ккал/моль. Подставляя значения энтальпии в уравнение (V-5-3), найдем:

$$\begin{aligned} I_{\text{окт}} &= 1306,8 - 12,5 I_{O_2} + 8 I_{CO_2} + 9 I_{H_2O} = \\ &= 1306,8 - 12,5 \cdot 2,07 + 8 \cdot 2,24 - 9 \cdot 8,20 = 1225,0 \text{ ккал/моль} = 10\,750 \text{ ккал/кг.} \end{aligned}$$

Имея значения энтальпий воздуха и октана, определим энтальпию исходных веществ ($I_{\text{исх}}$) по уравнению (V-5-4):

$$I_{\text{исх}} = n I_{\text{окт}} + (1 - n) I_B, \quad (V-5-4)$$

где n — весовая доля октана в смеси с воздухом.

Согласно уравнению (V-5-2) в начальной смеси на 1 кг октана приходится 3,508 кг кислорода, или

$$\frac{1000 \cdot 3,508}{23,2} = 15,11 \text{ кг воздуха.}$$

Таким образом, для $\alpha = 1$

$$n = \frac{1}{1 + 15,11} = 0,0621.$$

Для $\alpha = 0,7$ соответственно найдем:

$$n = \frac{1}{1 + 0,7 \cdot 15,11} = 0,0864.$$

И, наконец, для $\alpha = 1,3$:

$$n = \frac{1}{1 + 1,3 \cdot 15,11} = 0,0484.$$

Подставляя полученные значения n в уравнение (V-5-4), найдем значения энтальпии исходных веществ для различных α (см. табл. 21).

α	0,7	1,0	1,3
$I_{\text{исх}}[\text{ккал/кг}]$	1145	889	746

Имея данные о давлении в камере сгорания ($p_{\text{сг}} = 26,7 \text{ ат}$) и энтальпию исходных веществ, найдем по соответствующим энтропийным диаграммам (2, 3, 4, см. приложение) искомые параметры воздушнореактивного двигателя для различных α .

Точка пересечения линии энтальпии исходных веществ (табл. 21) с изобарой $p_{\text{сг}} = 26,7 \text{ ат}$ $I-S$ диаграммы для соответствующего α , непосредственно дает температуру сгорания для этого случая.

Для стандартной атмосферы, на высоте 1500 м имеем давление 90,2 мм рт. ст., что соответствует давлению 0,1227 кг/см². Поэтому, опуская адиабату (вертикаль) из указанной выше точки пересечения до пересечения ее с изобарой $p = 0,1227 \text{ кг/см}^2$, найдем температуру газа на выходе сопла и соответствующее ей значение I .

Удельную тягу двигателя на единицу расхода топлива (кг/сек) найдем по уравнению (V-5-5):

$$P_{\text{уд}} = \frac{W_\alpha - (1 - n) W_H}{ng}, \quad (V-5-5)$$

где $W_\alpha = 91,53 \sqrt{I - I_{\text{исх}}}$,

n — весовая доля топлива в смеси с воздухом,

W_H — скорость полета.

Искомое значение $G_{сек}$ топлива для тяги в 10 т при различных α получим по уравнению (V-5-6):

$$G_{сек} = \frac{10\,000}{P_{уд}} \quad (V-5-6)$$

Полученные результаты сведены в табл. 22.

Т а б л и ц а 22

α	W_a [м/сек]	$P_{уд}$ [кг сек/кг]	$G_{сек}$ [кг/сек]
0,7	2162	1203	8,31
1,0	2305	1858	5,38
1,3	2135	1991	5,02

VI. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВИГАТЕЛЯ МЕТОДОМ „ИЗБРАННЫХ ТОЧЕК“

Затраченное время на расчет и построение энтропийной диаграммы окупается в том случае, когда имеется в виду ее использование для многократных определений термодинамических характеристик двигателя при различных начальных условиях, если указанные определения ограничиваются одним видом горючей смеси и заданным соотношением компонентов (α).

В ряде случаев для расчета отдельных термодинамических характеристик различных горючих смесей, расчет и построение ряда энтропийных диаграмм, требующих затраты большого количества времени и труда, становятся нецелесообразными. Для таких случаев рекомендуется расчет производить методом „избранных точек“.

Метод „избранных точек“ можно характеризовать как метод расчета неполной энтропийной диаграммы для точек, лежащих в области искомых значений термодинамических величин, причем одновременно с расчетом „неполной $I-S$ диаграммы“ производится определение интересующих нас величин.

Пусть требуется определить удельную тягу двигателя $P_{уд}$, температуру в камере сгорания ($T_{ср}$), а также температуру в выходном сечении сопла (T_a) для какого-либо топлива при определенном давлении в камере ($p_{ср}$) и давлении на срезе сопла (p_a).

Очевидно, решение указанной задачи основывается на решении трех основных уравнений (VI-1), (VI-2) и (VI-3):

$$I_{(T_{ср}, p_{ср})} - I_{исх} = 0, \quad (VI-1)$$

$$S_{(T_{ср}, p_{ср})} - S_{(T_a, p_a)} = 0, \quad (VI-2)$$

$$I_{исх} - I_{(T_a, p_a)} = \Delta I, \quad (VI-3)$$

где $I_{(T_{ср}, p_{ср})}$ — энтальпия продуктов сгорания перед входом в сопло,

$I_{(T_a, p_a)}$ — энтальпия продуктов сгорания для выходного сечения сопла,

$I_{исх}$ — энтальпия исходных веществ,

ΔI — адиабатический перепад тепла,

$S_{(T_{ср}, p_{ср})}$ — энтропия продуктов сгорания перед входом в сопло,

$S_{(T_a, p_a)}$ — энтропия продуктов сгорания в выходном сечении сопла.

Другими словами, вначале, при заданном давлении в камере сгорания ($p_{ср}$), найдем температуру сгорания ($T_{ср}$), при которой энтальпия продуктов сгорания $I_{(T_{ср}, p_{ср})}$ равна энтальпии исходных веществ (I_0). Имея температуру ($T_{ср}$), определяем величину $S_{(T_{ср}, p_{ср})}$, которая численно должна равняться энтропии в выходном сечении сопла $S_{(T_a, p_a)}$. По $S_{(T_a, p_a)}$ находим T_a . По найденному значению T_a и заданном p_a определяем энтальпию смеси в выходном сечении сопла $I_{(T_a, p_a)}$. Имея $I_{(T_a, p_a)}$, по уравнению (VI-3) определяем адиабатический перепад тепла ΔI , который сразу дает удельную тягу двигателя ($P_{уд}$).

Если требуется дополнительно определить и критическое сечение сопла ($d_{кр}$), то необходимо будет по энтропии определить промежуточные значения p при различных значениях T , лежащих в интервале $T_{ср} - T_0$. Очевидно, при этом

$$S_{(T_{ср}, p_{ср})} = S_{(T_1, p_1)} = S_{(T_2, p_2)} = \dots = S_{(T_0, p_0)}, \quad (VI-4)$$

Указанное определение будет связано с дополнительным определением химического состава для $T_1, T_2 \dots$. Кроме того, необходимо будет найти для промежуточных значений $T_1, T_2 \dots; I(T_i, p_i); I(T_i, p - \infty); v(T_i, p_i)$. В дальнейшем, определив для каждого значения T_i, p_i соответствующее значение адиабатического перепада тепла ΔI и скорости потока (W_i), можно по известным уравнениям сразу найти площади проходных сечений сопла для различных значений p_i . На основании полученных данных величина $d_{кр}$ находится графически.

При определении диаметра выходного сечения сопла ограничиваемся только дополнительным определением $v(T_a, p_a)$. Зная W_a , на срезе сопла по обычным уравнениям определяем $d_{вых}$.

Пример 20. Реактивный двигатель работает на керосине и 96% азотной кислоте при $\alpha = 0,7$. Определить удельную тягу двигателя ($P_{уд}$), температуру в камере сгорания ($T_{сг}$) и температуру в выходном сечении сопла (T_a), если давление в камере сгорания 10 ат, а давление на срезе сопла 1 ат. Коэффициент истечения $\varphi = 0,93$. Для керосина принять состав: $C = 84,9\%$, $H = 15,1\%$. Расчет провести методом „избранных точек“. Решите. Определение химического состава:

Для керосина имеем

$$\text{молей } C = \frac{84,9}{12} = 7,07,$$

$$\text{молей } H = \frac{15,1}{1,008} = 15,00.$$

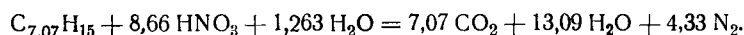
Условная формула керосина выразится:



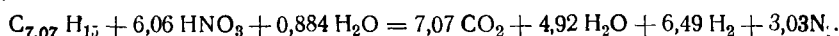
Имея молекулярный вес HNO_3 μ_{HNO_3} , равный 63, найдем число молей H_2O и m_{H_2O} , приходящихся на 1 моль HNO_3 в 96% растворе кислоты:

$$m_{H_2O} = \frac{63 \cdot 4}{96 \cdot 18,02} = 0,1458.$$

Уравнение реакции сгорания для указанного случая при $\alpha = 1$ и при охлаждении продуктов сгорания до низкой температуры запишется в виде:



То же при $\alpha = 0,7$:



При $\alpha = 0,7$ на 1 кг керосина будет приходиться 1 кг кислоты:

$$K = \frac{6,06 \cdot 63 + 0,884 \cdot 18,02}{100} = 3,98.$$

Суммарный молекулярный вес смеси будет:

$$\sum_1^n m_i \mu_i = \mu_{C_{7,07}H_{15}} + m_{HNO_3} \mu_{HNO_3} + m_{H_2O} \mu_{H_2O} = 100 + 6,06 \cdot 63 + 0,884 \cdot 18,02 = 497,7.$$

Найдем количества граммов каждого элемента в 1 кг смеси:

$$[C]_0 = \frac{7,07 \cdot 1000}{497,7} = 14,21,$$

$$[H]_0 = \frac{[4,92 + 6,49] \cdot 2 \cdot 1000}{497,7} = 45,85,$$

$$[N]_0 = \frac{3,03 \cdot 2 \cdot 1000}{497,7} = 12,17,$$

$$[O]_0 = \frac{(6,06 \cdot 3 + 0,884) \cdot 1000}{497,7} = 38,30.$$

Соответственно с этим в 1 кг продуктов сгорания при низкой температуре будем иметь следующее количество граммов различных веществ:

$$[CO_2] = [C] = 14,21,$$

$$[H_2O] = \frac{4,92 \cdot 1000}{497,7} = 9,90,$$

$$[H_2] = \frac{6,49 \cdot 1000}{497,7} = 13,04,$$

$$[N_2] = \frac{1}{2} [N] = 6,085.$$

Суммарное количество молей в 1 кг продуктов сгорания $[\Sigma]$ выразится:

$$[\Sigma] = [CO_2] + [H_2O] + [H_2] + [N_2] = 14,21 + 9,90 + 13,04 + 6,08 = 43,23.$$

Полагая, что температура сгорания будет лежать в интервале 2400—2800°K, определение химического состава продуктов сгорания ведем при трех значениях температур: 2400, 2600, 2800°.

Вначале находим химический состав продуктов сгорания для выбранных температур при высоком давлении ($p \rightarrow \infty$). Ввиду ограниченного числа определений химического состава выгоднее найти последний методом расчета последовательным приближением, а не графически.

Ход расчета следующий.

Задаваясь каким-либо значением $[CO_2]$ для той или иной температуры, последовательно определяем $[CO]$, $[H_2O]$, $[H_2]$ по уравнению (III-1-3):

$$\left. \begin{aligned} [CO] &= [CO]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2], \\ [H_2O] &= [H_2O]_0 + [CO_2]_0 - [CO_2], \\ [H_2] &= [H_2]_0 - [CO_2]_0 + [CO_2]. \end{aligned} \right\} \quad (III-1-3)$$

где индексом 0 отмечены количества, вычисленные нами для низкой температуры.

Далее по уравнению (III-1-4) определяем K_2 :

$$K_2 = \frac{[C_2O][H_2]}{[CO][H_2O]}. \quad (III-1-4)$$

В случае несоответствия полученного значения K_2 с табличным значением (см. табл. 4 приложения) задаемся новым значением $[CO_2]$. После соответствующего пересчета получаем новое значение K_2 . Расчетные операции повторяем до тех пор, пока K_2 полученное не будет соответствовать K_2 табличному.

Результаты расчета для вышеуказанных трех значений температур сведены в табл. 21.

Таблица 21

Наименование компонента	T [°K]		
	2400	2600	2800
	граммолей в 1 кг смеси		
[CO] ₂	5,782	5,652	5,551
[CO]	8,428	8,558	8,659
[H ₂ O]	18,308	18,438	18,539
[H ₂]	4,617	4,487	4,386
[N ₂]	6,085	6,085	6,085

После этого переходим к расчету химического состава для тех же температур (2400, 2600, 2800), но для давления $p_0 = 10$ ат.

Вначале находим суммы произведений парциальных давлений на стехиометрические множители для C, H, N, O при $p_0 = 10$ ат. Обозначая указанные суммы через {C}, {H}, {N}, {O}, найдем:

$$\{C\} = \frac{p_0 [C]}{[\Sigma]} = \frac{10 \cdot 14,21}{43,23} = 3,286,$$

$$\{H\} = \frac{p_0 [H]}{[\Sigma]} = \frac{10 \cdot 45,85}{43,23} = 10,61,$$

$$\{N\} = \frac{p_0 [N]}{[\Sigma]} = \frac{10 \cdot 12,17}{43,23} = 2,816,$$

$$\{O\} = \frac{p_0 [O]}{[\Sigma]} = \frac{10 \cdot 38,3}{43,23} = 8,862.$$

Расчет химического состава ведем методом последовательного приближения по уравнениям раздела V-2 для случая недостатка кислорода. Вначале задаемся N_2 и далее последовательно находим:

$$\begin{aligned} 1) \quad H &= K_{12} \sqrt{H_2}, & 6) \quad N_2 &= \left(\frac{V K_1^2 O_2 + 8 \{N\} - K_1 V O_2}{4} \right)^{21} \\ 2) \quad H_2O &= \frac{\{H\} - 2H_2 - H}{2 + \frac{K_{11}^2}{V H_2}}, & 7) \quad NO &= K_1 V O_2 \sqrt{N_2}, \\ 3) \quad OH &= H_2O \frac{k_{11}}{V H_2}, & 8) \quad CO &= \frac{\{C\}}{1 + K_2 \frac{H_2O}{H_2}}, \\ 4) \quad O &= K_9 \frac{H_2O}{H_2}, & 9) \quad CO_2 &= CO K_2 \frac{H_2O}{H_2}, \\ 5) \quad O_2 &= K_{10} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2, & 10) \quad DO &= H_2O + OH + O + 2O_2 + NO + CO + 2CO_2 - \{O\}. \end{aligned}$$

¹ Величиной N пренебрегаем ввиду ее малости при данных температурах и давлении.

Отыскиваем такое значение H_2 , при котором $DO = 0$, после чего определение химического состава при данной температуре можно считать законченным.

Результаты расчета химического состава при $T = 2400, 2600, 2800^\circ \text{K}$ для $p_0 = 10 \text{ ат}$ приведены в табл. 22.

Суммируя парциальные давления отдельных компонентов смеси, находим давление смеси после диссоциации (p) для соответствующих температур (см. табл. 22).

Т а б л и ц а 22

$p_0 = 10 \text{ ат}$

Наименование компонента	$T [^\circ \text{K}]$		
	2400	2600	2800
	Парциальные давления [ат]		
H_2	1,068	1,044	1,043
H	0,018	0,042	0,090
H_2O	4,216	4,203	4,126
OH	0,026	0,075	0,185
O	0,000	0,001	0,005
O_2	0,000	0,002	0,009
CO_2	1,333	1,290	1,232
CO	1,953	1,996	2,054
NO	0,001	0,003	0,010
N_2	1,407	1,406	1,402
$\Sigma = p$	10,022	10,062	10,156

Энтальпию 1 кг смеси при $p \rightarrow \infty$ для какой-либо температуры находим по уравнению:

$$I_{(T, p \rightarrow \infty)} = [CO_2]I_{CO_2} + [CO]I_{CO} + [H_2O]I_{H_2O} + [H_2]I_{H_2} + [N_2]I_{N_2} \quad (\text{VII-1})$$

Соответственно для диссоциированной смеси при $p_0 = 10 \text{ ат}$ будем иметь:

$$I_{(T, p)} = \frac{[\Sigma]}{p_0} (H_2I_{H_2} + HI_{H} + H_2OI_{H_2O} + \dots), \quad (\text{IV-5-1})$$

где $[CO_2]$, $[CO]$ — количество граммолей компонентов в 1 кг смеси,

H_2 , H , H_2O — парциальные давления компонентов смеси,

H_{H_2} , I_H , I_{H_2O} — молярные энтальпии для соответствующей температуры, взятые из табл. 2 приложения.

Далее находим $I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)}$ для каждой температуры в отдельности. Результаты расчета сведены в табл. 23.

Т а б л и ц а 23

$T [^\circ \text{K}]$	2400	2600	2800
	[ккал/кг]		
$I_{(T, p)}$	1822	1941	2092
$I_{(T, p \rightarrow \infty)}$	1810	1907	2006
$I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)}$	12	34	86

Полученная разность $[I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)}]$ для различных температур относится к давлению диссоциированной смеси $p > p_0 = 10 \text{ ат}$.

Определим указанную разность для различных температур при давлении диссоциированной смеси $p = 10 \text{ ат}$. Величины $[I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)}]$ для различных температур при давлении диссоциированной смеси $p = 10 \text{ ат}$ будут незначительно отличаться от найденных нами ранее значений.

Действительно, принимая показатель степени n в интерполяционном уравнении (IV-6-4), равный $\frac{1}{2}$ (см. раздел IV-6):

$$I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)} = Ap^{-n}, \quad (\text{IV-6-4})$$

найдем:

$$I_{(T, p)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)} = [I_{(T, p_1)} - I_{(T, p \rightarrow \infty)}] \sqrt{\frac{p_1}{p}}$$

Для 2400° получим:

$$I_{(2400; 10)} - I_{(2400, p \rightarrow \infty)} = 12 \sqrt{\frac{10,02}{10,00}} = 12,01 = \sim 12,$$

соответственно для 2600° будем иметь:

$$I_{(2600; 10)} - I_{(2600, p \rightarrow \infty)} = 34 \sqrt{\frac{10,06}{10,00}} = 34,1 \sim 34.$$

Для 2800° найдем

$$I_{(2800; 10)} - I_{(2800, p \rightarrow \infty)} = 86 \sqrt{\frac{10,16}{10,00}} = 86,7 \sim 87.$$

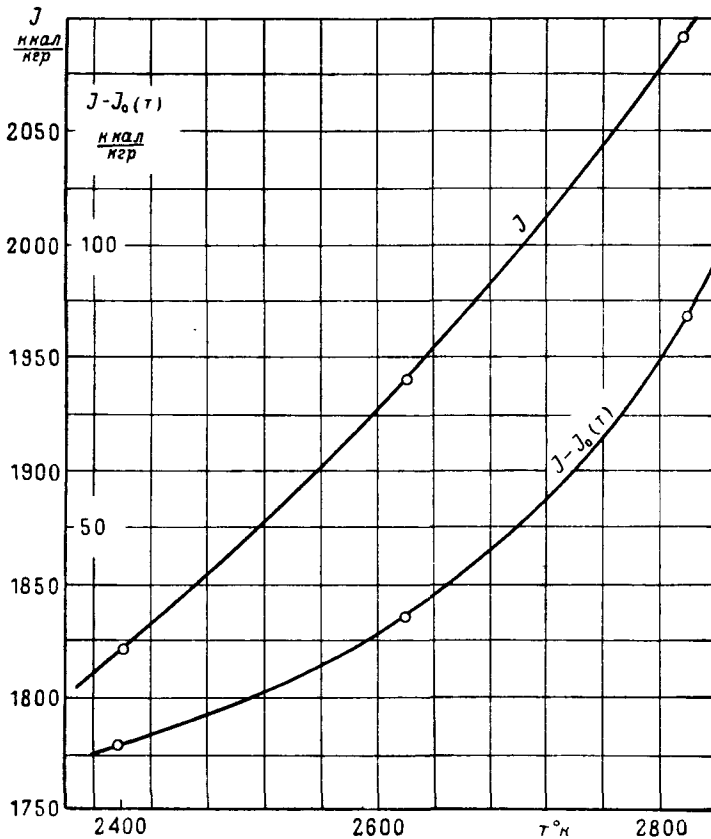
Таким образом:

$$I_{(2400; 10)} = 1810 + 12 = 1822 \text{ ккал/кг},$$

$$I_{(2600; 10)} = 1907 + 34 = 1941 \text{ ккал/кг},$$

$$I_{(2800; 10)} = 2003 + 87 = 2093 \text{ ккал/кг}.$$

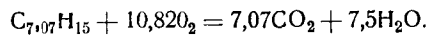
Изменение энтальпии диссоциированной смеси при $p = 10 \text{ ат}$ в зависимости от температуры представлено на фиг. 12.



Фиг. 12

Найдем энтальпию исходных веществ.

Уравнение горения керосина с кислородом



Теплота горения керосина (Q_p) 1100 ккал/кг = 1100 ккал/моль¹,

энтальпия газообразного кислорода при 18° Ц (I_{O_2}) = 2,03 ккал/моль,

энтальпия углекислоты при 18° Ц (I_{CO_2}) = 2,18 ккал/моль,

энтальпия жидкой воды при 18° Ц ($I_{H_2O \text{ жидк}}$) = -8,26 ккал/моль.

Очевидно:

$$I_{C_{7,07}H_{15}} + 10,82I_{O_2} = 7,07I_{CO_2} + 7,5I_{H_2O \text{ жидк}} + Q_p.$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} I_{C_{7,07}H_{15}} &= Q_p + 7,07I_{CO_2} + 7,5I_{H_2O \text{ жидк}} - 10,82I_{O_2} = 1100 + 7,07 \cdot 2,18 + 7,5(-8,26) - 10,82 \cdot 2,03 = \\ &= 1031 \text{ ккал/моль} = 10310 \text{ ккал/кг}. \end{aligned}$$

Найдем энтальпию 96% азотной кислоты. Теплота образования 100% азотной кислоты 41,66 ккал/моль. В 96% азотной кислоте на 1 моль HNO_3 приходится 0,146 молей воды. Графическое определение поправки на теплоту разведения дает величину последней, равную 0,8 ккал/моль. Таким образом, исправленная величина Q_f будет:

$$Q_f = 41,66 + 0,80 = 42,46 \text{ ккал/моль}.$$

¹ На условный моль керосина, по формуле $C_{7,07}H_{15}$, молекулярный вес $m=100 \text{ г/моль}$.

Энтальпию одного моля HNO_3 найдем по уравнению:

$$I_{\text{HNO}_3} = \frac{1}{2} I_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} I_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} I_{\text{O}_2} - Q_f = \frac{1}{2} \cdot 59,09 + \frac{1}{2} \cdot 2,030 + \frac{3}{2} \cdot 2,03 - 42,46 = -8,86 \text{ ккал/моль}$$

Для 1 кг соответственно получим $I_{\text{HNO}_3} = -140,6 \text{ ккал/кг}$. В 1 кг начальной смеси заключается:

(а) керосина	0,2009 кг
(б) азотной кислоты	0,7671 "
(с) воды	0,0320 "

Эти величины позволяют определить энтальпию исходных веществ:

$$I_{\text{исх}} = aI_{\text{C}_{10}\text{H}_{22}} + bI_{\text{HNO}_3} + cI_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2009 \cdot 10310 + 0,7671 (-140,6) + 0,0320 (-459) = 1947 \text{ ккал/кг}$$

По фиг. 12 определяем температуру, при которой энтальпия продуктов сгорания равна энтальпии исходных веществ.

Найденная температура $T_{\text{ср}} = 2605^\circ \text{K}$ и есть температура сгорания керосина с 96% азотной кислотой при $\alpha = 0,7$ и абсолютном давлении $p = 10 \text{ кг/см}^2$.

Для определения энтропии продуктов сгорания при $T = 2605^\circ \text{K}$ и $p = 10 \text{ кг/см}^2$ воспользуемся уравнением (IV-8-6):

$$S_{(T,p)} = S_{0(T)} + \frac{I_{(T,p)} - I_{0(T)}}{T} + \frac{P[\Sigma]}{n} B p^{-n} - 2,303 R[\Sigma] \lg p. \quad (\text{IV-8-6})$$

Вначале находим каждый член уравнения (IV-8-6) в отдельности.

Величину $S_{0(T)}$ найдем прямым методом по уравнению (IV-9-7)¹.

Заметим, что $S_{0(T)}$ есть величина энтропии при давлении $p = 1 \text{ ат}$ и $T = 2605^\circ$ смеси, химический состав которой соответствует очень большому давлению. Согласно табл. 21, указанная смесь имеет следующий состав, выраженный в *граммол/кг*:

$$[\text{CO}_2] = 5,65, [\text{CO}] = 8,56, [\text{H}_2\text{O}] = 18,44, [\text{H}_2] = 4,48, [\text{N}_2] = 6,08.$$

Поэтому уравнение (IV-9-7) можно переписать в следующем виде:

$$S_{(T,p)} = \bar{S}_{(2605;1)} = \bar{S}_{(2605;1)} - S'_{(300;1)} \quad (\text{VII-2})$$

Обозначая в уравнении (IV-8-6)

$$\frac{I_{(T,p)} - I_{0(T)}}{T} + \frac{R[\Sigma]}{n} b p^{-n} - 2,303 R[\Sigma] \lg p = M$$

и принимая во внимание только что полученное равенство (VII-2), найдем:

$$S_{(T,p)} = S_{(2605;10)} = \bar{S}'_{(2605;1)} + M - S'_{(300;1)}. \quad (\text{VII-3})$$

Как известно, уравнение равенства энтропий при истечении (VI-2) имеет вид:

$$S_{(T_{\text{ср}}, p_{\text{ср}})} = S_{(T_a, p_a)}. \quad (\text{VI-2})$$

Подставляя в уравнение (VI-2) выражение (VII-3) и замечая, что согласно уравнению (IV-9-7):

$$S_{(T_a, p_a)} = \bar{S}'_{(T_a, 1)} - S'_{(300;1)},$$

получаем:

$$S'_{(2605;10)} + M - S'_{(300;1)} = S'_{(T_a, 1)} - S'_{(300;1)},$$

или

$$\bar{S}'_{(T_a, 1)} = \bar{S}'_{(2605;1)} + \frac{I_{(2605;10)} - I_{0(2605)}}{2605} + \frac{R[\Sigma]}{n} B p^{-n} - 2,303 R[\Sigma] \lg p \quad (\text{VII-4})$$

Для определения $\bar{S}'_{(T_a, 1)}$ вначале находим каждый член уравнения (VII-4) в отдельности.

Выражение $\bar{S}'_{(2605;1)}$ в уравнении (VII-4), в свою очередь, определяем по уравнению (IV-9-4):

$$\begin{aligned} \bar{S}'_{(2605;1)} = & ([\text{CO}_2] S_1^{\text{CO}_2} + [\text{CO}] S_1^{\text{CO}} + [\text{H}_2\text{O}] S_1^{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}_2] S_1^{\text{H}_2} + [\text{N}_2] S_1^{\text{N}_2}) + \\ & + R \{ [\Sigma] \ln [\Sigma] - ([\text{CO}_2] \ln [\text{CO}_2] + [\text{CO}] \ln [\text{CO}] + [\text{H}_2\text{O}] \ln [\text{H}_2\text{O}] + \\ & + [\text{H}_2] \ln [\text{H}_2] + [\text{N}_2] \ln [\text{N}_2]) - R[\Sigma] \ln p = 0,001 (5,65 \cdot 26,69 + 8,56 \cdot 37,67 + 18,44 \cdot 21,26 + 4,49 \cdot 26,62 + \\ & + 6,08 \cdot 16,72) + 0,004573 [43,23 \lg 43,23 - (5,65 \lg 5,65 + 8,56 \lg 8,56 + 18,44 \lg 18,44 + \\ & + 4,49 \lg 4,49 + 6,08 \lg 6,08)] = 1,2120 \text{ ккал/кг}^\circ. \end{aligned}$$

Определяем второй член уравнения (VII-4). Величину $I_{(T,p)} - I_{0(T)}$ для 2605° и $p = 10 \text{ ат}$ найдем по графику фиг. 12. Она равна 36 ккал/кг . Отсюда

$$\frac{I_{(T,p)} - I_{0(T)}}{T} = \frac{36}{2605} = 0,0138 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

¹ Очевидно, величину $S_{0(T)}$ можно также найти способом, указанным в п. III-4.

Величину показателя n третьего члена принимаем равной $n=0,5$ (см. IV-6). Далее определяем ω для $T=2400^\circ$, 2600 и 2800 , согласно уравнениям (IV-4-5) и данным табл. 22.

Для $T=2400^\circ$

$$\omega = \frac{p}{p_0} - 1 = \frac{10,022}{10,000} - 1 = 0,0022.$$

Для $T = 2600^\circ$

$$\omega = \frac{10,062}{10,000} - 1 = 0,0062.$$

Для $T = 2800^\circ$

$$\omega = \frac{10,156}{10,000} - 1 = 0,0156.$$

На основании полученных данных величину ω для $T=2605^\circ$ принимаем равной 0,0065.

Подставляя полученные значения в уравнение (VII-4), найдем значение энтропии $S_{(T,p)}$ для продуктов сгорания при давлении в камере сгорания $p = 10 \text{ ат}$ и температуре сгорания $T = 2500^\circ \text{ К}$:

$$S_{(T,p)} = 1,2120 + 0,0138 + \frac{0,001986 \cdot 43,23 \cdot 0,0065}{0,5} - 2,303 \cdot 0,001986 \cdot 43,23 \lg 10 = 1,0292 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

Дальнейший ход решения задачи будет заключаться в определении температуры на срезе сопла. Другими словами, требуется найти такое значение температуры для имеющейся газовой смеси при $p = 1 \text{ ат}$, при котором величина энтропии будет равняться полученному нами значению:

$$S' = 1,0292 \text{ ккал/кг}.$$

Есть основание полагать, что ожидаемая температура будет лежать в интервале $1400 - 1800^\circ \text{ К}$. Поэтому отыскание искомой температуры начинаем с определения химического состава для температур 1600 , 1800 , 2000° К при $p = 1 \text{ ат}$.

Вначале находим химический состав при 1800° К . Определяя химический состав, исходя из условия равновесного состояния водяного газа (III-1-3, III-1-4), находим:

$$[H_2] = 5,389, [H_2O] = 17,536, [CO_2] = 6,554, [CO] = 7,656, [N_2] = 6,085.$$

Указанная температура лежит на границе области „слабой диссоциации“ и области „отсутствия диссоциации“. Определим порядок величин диссоциированных компонентов смеси. Переводя *граммол/кг* $[H_2]$ в парциальные давления при условии $\sum p = 1 \text{ ат}$, найдем:

$$H_2 = \frac{[H_2]}{[\Sigma]} = \frac{5,389}{43,23} = 0,1246.$$

По константе равновесия $K_{12} = \frac{H}{\sqrt{H_2}}$ найдем значение H . K_{12} берем для соответствующей температуры из табл. 4 приложения:

$$H = K_{12} \sqrt{H_2} = 0,000397 \sqrt{0,1246} = 0,00014,$$

или

$$[H] = 0,00014 \cdot 43,23 = 0,006 \text{ граммол/кг}.$$

Найдем величину H_2O :

$$H_2O = \frac{[H_2O]}{[\Sigma]} = \frac{17,536}{43,23} = 0,4055.$$

По константе равновесия K_{11} и найденным значениям H_2 и H_2O определяем OH :

$$OH = K_{11} \frac{H_2O}{\sqrt{H_2}} = 0,000065 \frac{0,4055}{\sqrt{0,1246}} = 0,000075,$$

или

$$[OH] = 0,000075 \cdot 43,23 = \sim 0,003 \text{ граммол/кг}.$$

Таблица 24

Дальнейшее определение значений других компонентов (O_2 , O , NO) теряет свой смысл ввиду малости их величин, поскольку в указанной смеси имеется недостаток кислорода. Соответственно с этим количества $[CO]$, $[CO_2]$, $[N_2]$ останутся без изменения.

Вводя в состав продуктов сгорания $[H]$ и $[OH]$, мы нарушили стехиометрическое отношение между $[H]_0$, $[O]_0$ и другими компонентами. Исправляя соответствующим образом значения $[H_2]$ и $[H_2O]$ и пренебрегая увеличением давления при диссоциации, придем к следующему составу продуктов сгорания при 1800° (см. табл. 24).

Аналогичным образом определяем химический состав продуктов сгорания при 2000° . Из диссоциированных компонентов смеси мы здесь тоже будем иметь H и OH ; O_2 , O и NO будут отсутствовать (см. табл. 24).

Температура	1600	1800	2000
Наименование компонента	граммол/кг		
$[CO_2]$	6,975	6,554	6,208
$[CO]$	7,235	7,656	7,998
$[H_2O]$	17,115	17,533	17,854
$[H_2]$	5,810	5,388	5,058
$[N_2]$	6,085	6,085	6,085
$[H]$	—	0,006	0,026
$[OH]$	—	0,003	0,022

При определении химического состава смеси для 1600° исходим из одного только условия равновесного состояния водяного газа. Определение состава ведем по уравнениям (III-1-3), (III-1-4). Полученные результаты сведены в табл. 24.

Определение энтропии смеси для температур 1600, 1800 и 2000° здесь также удобнее вести „прямым методом“. Вычисление $S'_{(T,1)}$ ведем по уравнению (IV-9-4).

В результате расчета получим:

$$S'_{(1600;1)} = 0,9778 \text{ ккал/кг}^\circ;$$

$$S'_{(1800;1)} = 1,0339 \text{ ккал/кг}^\circ;$$

$$S_{(2000;1)} = 1,0856 \text{ ккал/кг}^\circ.$$

Далее определяем энтальпию смеси для тех же температур: 1400, 1600 и 1800°. Определение энтальпии ведем по уравнению

$$I_{(T,1)} = [\text{CO}_2] I_{\text{CO}_2} + [\text{CO}] I_{\text{CO}} + [\text{H}_2\text{O}] I_{\text{H}_2\text{O}} + \dots$$

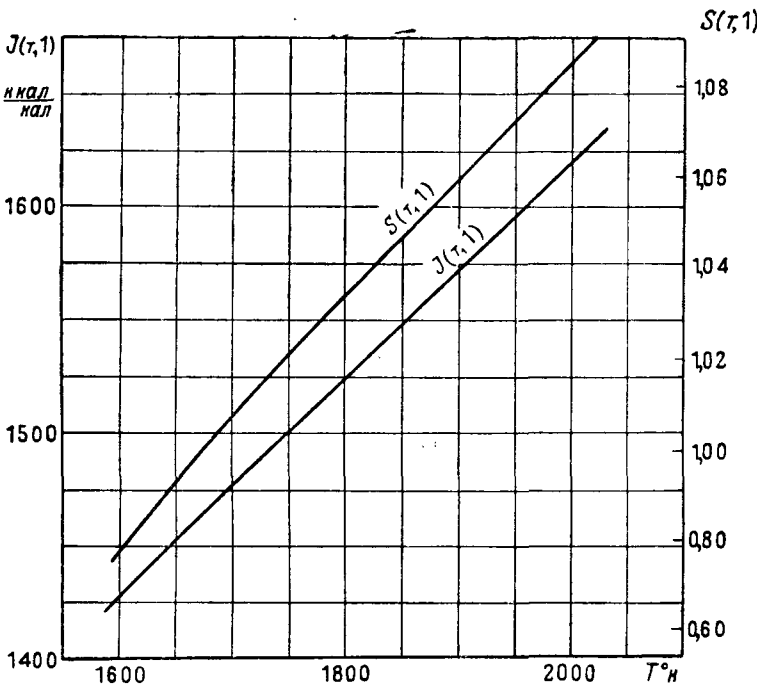
Найдем:

$$I_{(1600;1)} = 1427 \text{ ккал/кг},$$

$$I_{(1800;1)} = 1522 \text{ ккал/кг},$$

$$I_{(2000;1)} = 1620 \text{ ккал/кг}.$$

Полученные значения энтропии и энтальпии смеси в зависимости от температуры наносим на график фиг. 13.



Фиг. 13

Имея энтропию на срезе сопла $S'_{(T_a, p_a)} = 1,0292 \text{ ккал/кг}^\circ$ (см. стр. 125), по графику фиг. 13 найдем соответствующую ей температуру $T_a = 1778^\circ$. По найденной температуре на том же графике определяем $I_{(T_a, p_a)} = 1512 \text{ ккал/кг}$. Энтальпия исходных веществ $I_{\text{исх}}$ была вычислена нами ранее и оказалась равной 1947 ккал/кг. Отсюда находим адиабатический перепад тепла ΔI :

$$\Delta I = I_{\text{исх}} - I_{(T_{\text{вых}}, p_{\text{вых}})} = 1947 - 1512 = 435 \text{ ккал/кг}.$$

Подставляя ΔI в уравнение скорости, найдем:

$$W_a = 91,53 \varphi \sqrt{\Delta I} = 91,53 \cdot 0,93 \sqrt{435} = 1773 \text{ м/сек}.$$

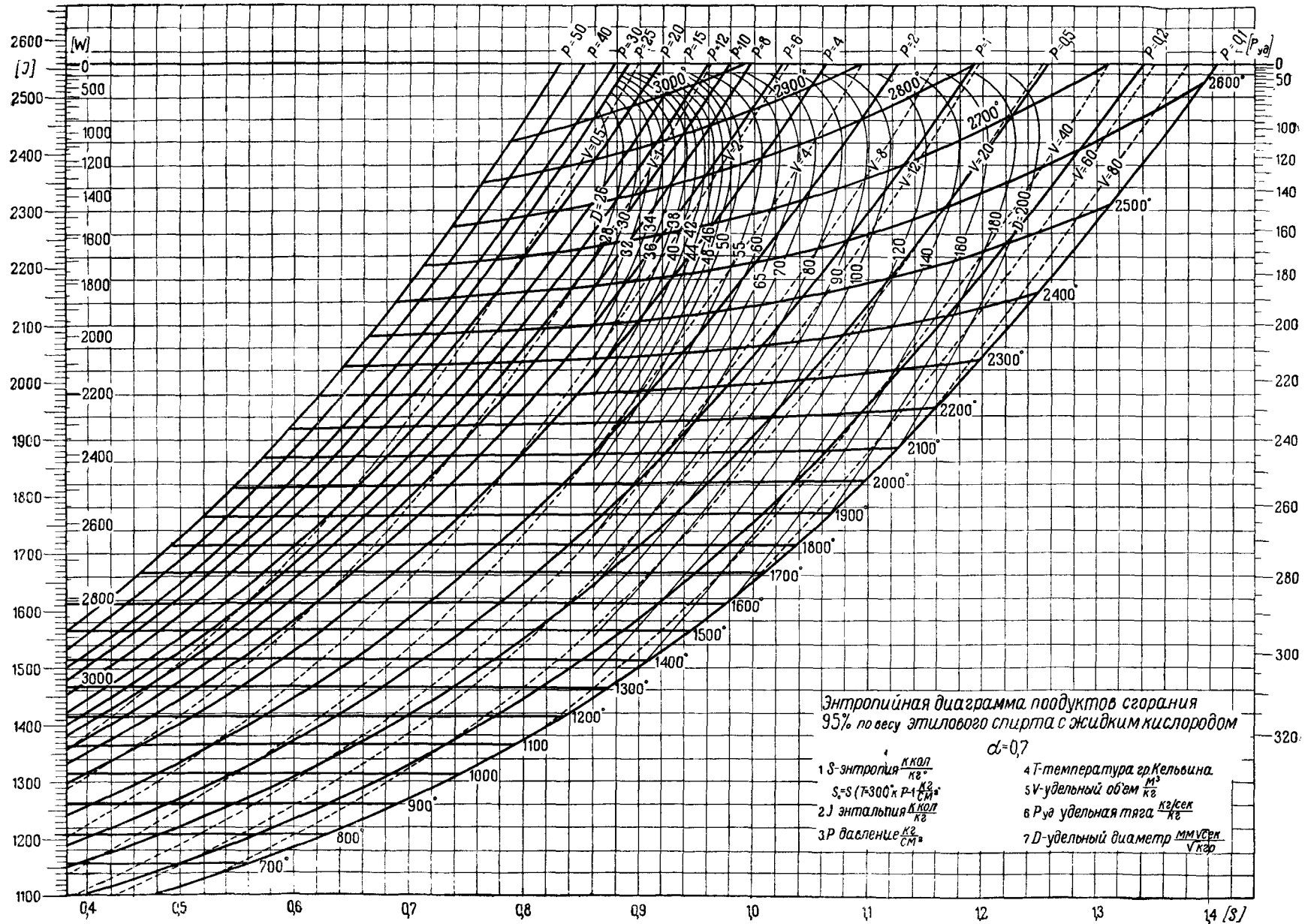
В заключении определяем $P_{\text{уд}}$ двигателя:

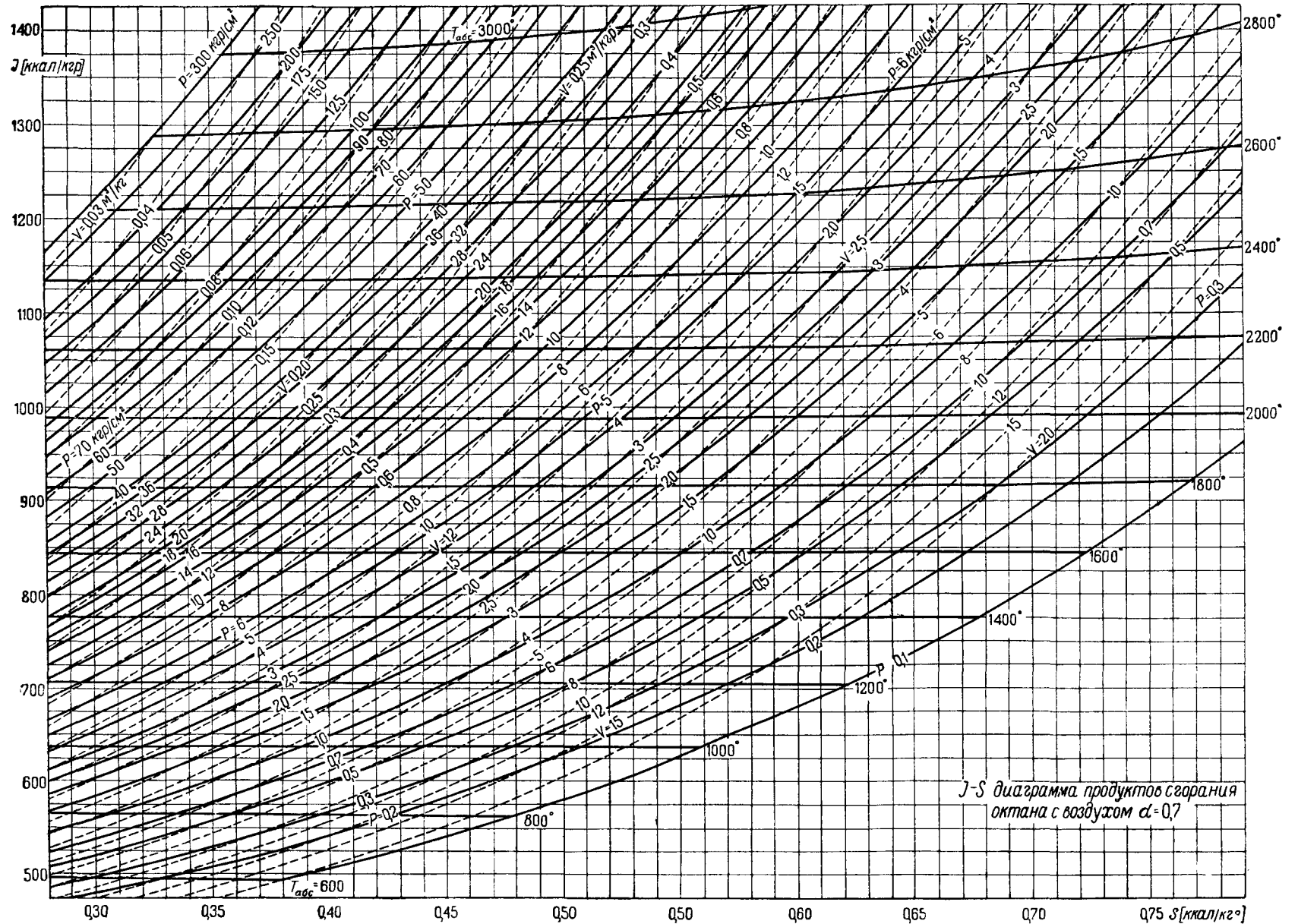
$$P_{\text{уд}} = \frac{W_a}{g} = \frac{1773}{9,81} \sim 180,8 \text{ кг сек/кг}.$$

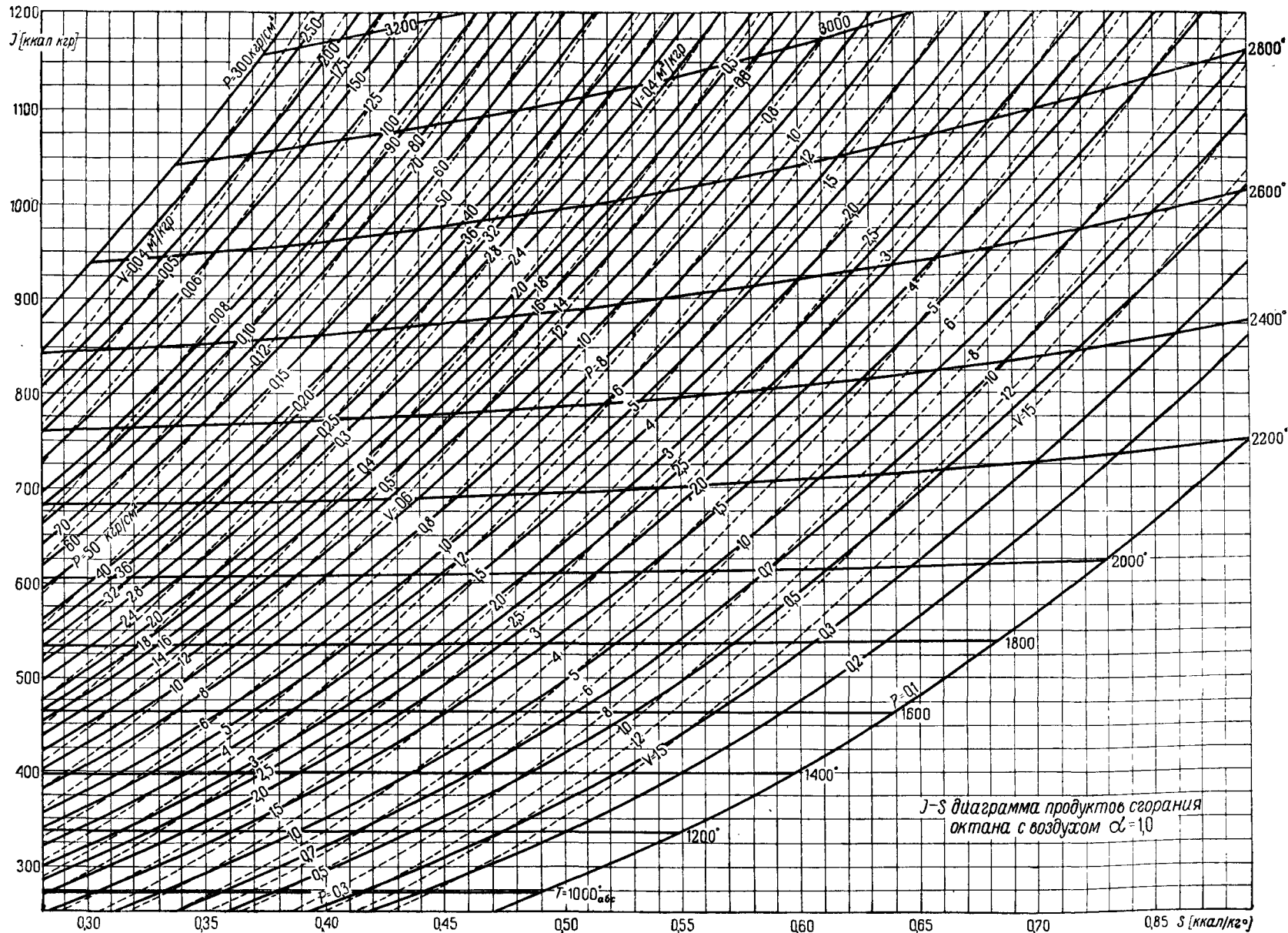
Результаты расчета сведены в табл. 25.

Таблица 25

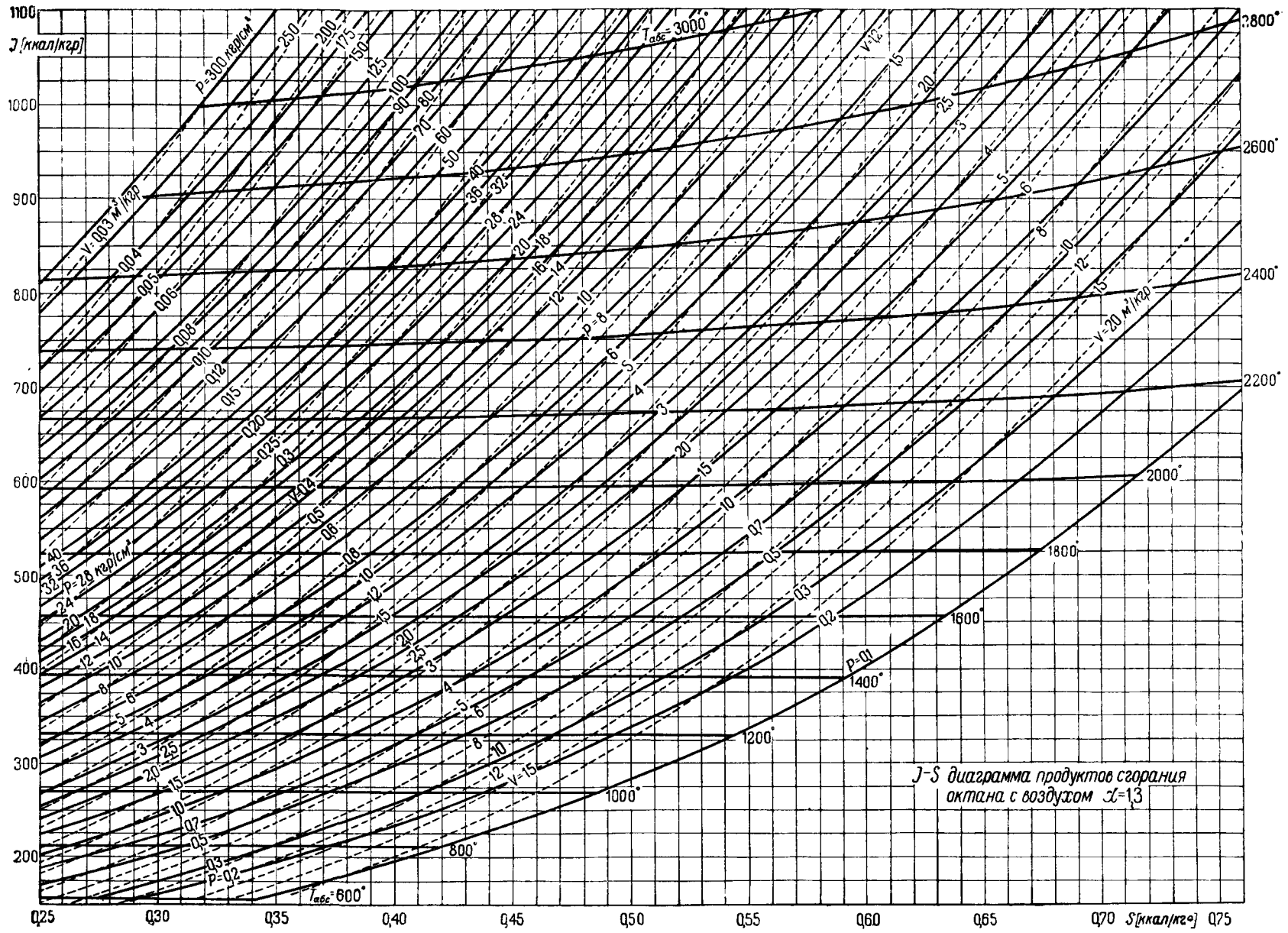
Наименование характеристики двигателя	Величина
Давление в камере сгорания [ama]	10
Давление на срезе сопла [ama]	1
Температура в камере сгорания [°K]	2605
Температура на срезе сопла [°K]	1778
Скорость истечения из сопла [м/сек]	1773
Удельная тяга двигателя [кг сек/кг]	180,8

1. I-S диаграмма продуктов сгорания этилового спирта с жидким кислородом; $\alpha = 0,7$





3. $I-S$ диаграмма продуктов сгорания октана с воздухом; $\alpha = 1,0$



4. I-S диаграмма продуктов сгорания октана с воздухом; $\alpha = 1,3$

Таблица 1

Внутренняя энергия $E_T^\circ - E_0^\circ$ для газов в килокалориях на граммоль

Значения $E_T^\circ - E_0^\circ$ даны по Льюису и Эльбе [6]. Величины внутренней энергии H_2O и CO_2 для температуры 3200 и 3400° получены авторами экстраполяцией

$T_{стр}$ °К	H_2	O_2	N_2	CO	NO	OH	CO_2	H_2O
0	0	0	0	0	0	0	0	0
300	1,440	1,486	1,489	1,489	1,616	1,523	1,660	1,791
400	1,936	1,998	1,989	1,989	2,132	2,034	2,403	2,409
600	2,936	3,088	3,006	3,017	3,196	3,048	4,135	3,687
800	3,947	4,265	4,078	4,110	4,332	4,069	6,107	5,073
1000	4,978	5,511	5,216	5,270	5,534	5,118	8,247	6,577
1200	6,044	6,802	6,410	6,485	6,786	6,200	10,503	8,200
1400	7,151	8,123	7,646	7,741	8,074	7,340	12,844	9,920
1600	8,293	9,476	8,912	9,025	9,389	8,525	15,246	11,740
1800	9,478	10,852	10,207	10,334	10,724	9,740	17,698	13,655
2000	10,700	12,248	11,528	11,665	12,075	10,985	20,187	15,650
2200	11,954	13,667	12,857	13,011	13,439	12,255	22,703	17,700
2400	13,234	15,110	14,200	14,365	14,814	13,565	25,248	19,800
2600	14,545	16,570	15,550	15,725	16,197	14,890	27,819	21,945
2800	15,881	18,049	16,914	17,096	17,588	16,235	30,406	24,125
3000	17,231	19,544	18,287	18,476	18,985	17,607	33,012	26,330
3200	18,593	21,061	19,668	19,860	20,387	19,000	35,632	28,555
3400	19,964	22,597	21,045	21,245	21,796	20,404	38,264	30,796

Таблица 2

Энтальпия (I) для газов в килокалориях на граммоль: $I = E + Q + RT$

Значения I вычислены авторами

T	H_2	O_2	N_2	CO	NO	OH	CO_2	H_2O	H	O	N	$\frac{5}{2} RT$
0	57,113	0	0	66,760	21,400	34,444	0	0	79,797	58,68	84,61	0
300	59,149	2,082	2,085	68,845	23,612	36,563	2,256	2,387	81,286	60,170	86,100	1,490
400	59,843	2,792	2,781	69,543	24,326	37,272	3,197	3,203	81,783	60,666	86,596	1,986
600	61,241	4,280	4,198	70,969	25,788	38,684	5,327	4,879	82,776	61,659	87,589	2,979
800	62,649	5,854	5,667	72,459	27,321	40,102	7,696	6,662	83,769	62,652	88,582	3,972
1000	64,077	7,497	7,202	74,016	28,920	41,548	10,233	8,563	84,762	63,645	89,575	4,965
1200	65,540	9,185	8,793	75,628	30,569	43,027	12,886	10,583	85,755	64,638	90,568	5,958
1400	67,044	10,903	10,426	77,281	32,254	44,564	15,624	12,700	86,748	65,631	91,561	6,951
1600	68,584	12,654	12,090	78,963	33,967	46,147	18,424	14,918	87,741	66,624	92,554	7,944
1800	70,166	14,427	13,782	80,669	35,699	47,759	21,273	17,230	88,734	67,617	93,547	8,937
2000	71,785	16,220	15,500	82,397	37,447	49,401	24,159	19,622	89,727	68,610	94,540	9,930
2200	73,436	18,036	17,226	84,140	39,208	51,068	27,072	22,069	90,720	69,603	95,533	10,923
2400	75,113	19,876	18,966	85,891	40,980	52,775	30,014	24,566	91,713	70,596	96,526	11,916
2600	76,822	21,734	20,714	87,649	42,761	54,498	32,983	27,109	92,706	71,589	97,519	12,909
2800	78,555	23,610	22,475	89,417	44,549	56,240	35,967	29,686	93,699	72,582	98,512	13,902
3000	80,302	25,502	24,245	91,194	46,343	58,009	38,970	32,288	94,692	73,575	99,505	14,895
3200	82,061	27,416	26,023	92,975	48,142	59,799	41,987	34,910	95,685	74,568	100,498	15,888
3400	83,828	29,348	27,796	94,756	49,948	61,599	45,015	37,547	96,677	75,560	101,490	16,880

Логарифмы констант химического равновесия

Таблица 3

Логарифмы констант $K_1, K_2, K_3, K_4, K_7, K_8, K_{11}, K_{12}, K_{14}, K_{15}, K_{16}, K_{17}$ взяты по Льюису и Эльбе [6]. Недостающие значения логарифмов констант для температур 3200 и 3400° вычислены авторами.

Логарифмы констант $K_5, K_6, K_9, K_{10}, K_{13}$ вычислены авторами.

Логарифмы констант $K_{17} - K_{28}$ взяты по Питцеру [18].

T°	lg K										
	$\lg K_1$ $\frac{NO}{\sqrt{N_2} \sqrt{O_2}}$	$\lg K_2$ $\frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O}$	$\lg K_3$ $\frac{O}{\sqrt{O_2}}$	$\lg K_4$ $\frac{H_2 \sqrt{O_2}}{H_2O}$	$\lg K_5^4$ $\frac{H \sqrt{O_2}}{\sqrt{H_2O}}$	$\lg K_6$ $\frac{OH}{\sqrt{H_2O} \sqrt{O_2}}$	$\lg K_7$ $\frac{CO \sqrt{O_2}}{CO_2}$	$\lg K_8$ $\frac{N}{\sqrt{N_2}}$	$\lg K_9$ $\frac{O \cdot H_2}{H_2O}$	$\lg K_{10}$ $\frac{O_2 (H_2)^2}{(H_2O)^2}$	
300	-15,04	+4,947	-40,1	-39,77	-55,0	-23,415	-44,72	-59,05	-79,87	-79,54	
400	-11,13	+3,167	-29,3	-29,26	-40,305	-17,070	-32,43	-43,45	-58,56	-58,52	
600	-7,194	+1,433	-18,45	-18,64	-25,525	-10,68	-20,07	-27,9	-37,09	-37,28	
800	-5,231	+0,610	-13,05	-13,28	-18,08	-7,430	-13,89	-20,1	-26,33	-26,56	
1000	-4,052	+0,147	-9,74	-10,05	-13,590	-5,505	-10,200	-15,45	-19,79	-20,10	
1200	-3,267	-0,145	-7,55	-7,90	-10,59	-4,22	-7,755	-12,3	-15,45	-15,80	
1400	-2,706	-0,341	-5,985	-6,34	-8,425	-3,30	-5,999	-10,05	-12,325	-12,68	
1600	-2,285	-0,485	-4,805	-5,20	-6,814	-2,60	-4,715	-8,4	-10,005	-10,40	
1800	-1,959	-0,580	-3,886	-4,27	-5,5365	-2,055	-3,690	-7,0	-8,156	-8,54	
2000	-1,695	-0,658	-3,149	-3,52	-4,508	-1,64	-2,862	-6,0	-6,669	-7,04	
2200	-1,479	-0,717	-2,546	-2,91	-3,667	-1,285	-2,193	-5,15	-5,456	-5,82	
2400	-1,300	-0,762	-2,039	-2,41	-2,9695	-0,985	-1,648	-4,415	-4,449	-4,82	
2600	-1,150	-0,794	-1,614	-2,00	-2,3845	-0,74	-1,206	-3,80	-3,614	-4,00	
2800	-1,019	-0,819	-1,2475	-1,63	-1,8725	-0,525	-0,811	-3,28	-2,8775	-3,26	
3000	-0,907	-0,840	-0,929	-1,31	-1,4290	-0,344	-0,470	-2,825	-2,239	-2,62	
3200	-0,807	-0,854	-0,645	-1,03	-1,0405	-0,170	-0,176	-2,425	-1,675	-2,06	
3400	-0,721	-0,872	-0,401	-0,79	-0,701	-0,026	+0,082	-2,074	-1,191	-1,58	

T°	lg K									
	$\lg K_{11}$ $\frac{OH \sqrt{H_2}}{H_2O}$	$\lg K_{12}$ $\frac{H}{\sqrt{H_2}}$	$\lg K_{13}$ $\frac{NO \cdot H_2}{H_2O \sqrt{N_2}}$	$\lg K_{14}$ $\frac{H_2 Cl_2}{HCl}$	$\lg K_{15}$ $\frac{Cl}{\sqrt{Cl_2}}$	$\lg K_{16}^1$ $\frac{HCN}{\sqrt{H_2} \sqrt{N_2}}$	$\lg K_{17}^2$ $\frac{H_2}{CH_4}$	$\lg K_{18}^3$ $\frac{CO_2}{CO}$	$\lg K_{19}^4$ $\frac{H_2 \cdot CO}{H_2O}$	$\lg K_{20}$ $\frac{CH_4 \cdot CO_2}{H_2 \cdot CO_2}$
300	-43,3	-35,115	-54,81	-16,58	-18,225	-20,76	-8,935	-	-	-
400	-31,7	-25,675	-40,39	-12,56	-12,96	-15,12	-5,580	-	-	-
600	-20,0	-16,205	-25,834	-8,52	-7,665	-9,49	-2,047	-	-	-
800	-14,07	-11,44	-18,511	-6,49	-4,997	-6,68	-0,180	-1,96	-1,35	+2,14
1000	-10,53	-8,565	-14,102	-5,26	-3,385	-5,01	+0,985	+0,28	+0,42	-1,26
1200	-8,17	-6,64	-11,167	-4,436	-2,305	-3,90	+1,799	+1,76	+1,61	+3,54
1400	-6,47	-5,255	-9,046	-3,847	-1,530	-2,51	+2,354	+2,98	+2,63	-5,33
1600	-5,20	-4,214	-7,485	-3,403	-0,9455	-2,06	+2,790	+3,58	+3,11	-6,37
1800	-4,19	-3,4015	-6,229	-3,057	-0,4885	-1,69	+3,129	+4,14	+3,51	-7,27
2000	-3,40	-2,748	-5,215	-2,780	-0,1225	-	+3,397	+4,61	+3,95	-8,01
2200	-2,74	-2,212	-4,389	-2,554	+0,1780	-	+3,616	-	-	-
2400	-2,19	-1,7645	-3,710	-2,362	+0,429	-	+3,801	-	-	-
2600	-1,74	-1,3845	-3,150	-2,201	+0,642	-	+3,960	-	-	-
2800	-1,34	-1,0575	-2,649	-2,062	+0,825	-	+4,098	-	-	-
3000	-0,999	-0,774	-2,217	-1,941	+0,983	-	+4,218	-	-	-
3200	-0,685	-0,5255	-1,837	-	-	-	-	-	-	-
3400	-0,421	-0,306	-1,511	-	-	-	-	-	-	-

¹ Для реакции $HCN \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2 + C$ в присутствии твердого углерода (графита). ² Для реакции $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$. ³ Для реакции $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$. ⁴ Для реакции $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2O + C$.

T°	lg K		lg K		lg K		lg K		lg K		
	lg $\frac{K_{21}}{CH_4 \cdot H_2O}$	lg $\frac{H_2 \cdot CO}{H_2 \cdot CO}$	lg $\frac{K_{22}}{C_2H_2 \cdot H_2^3}$	lg $\frac{CH_4}{CH_4}$	lg $\frac{K_{23}}{C_2H_6}$	lg $\frac{H_2^2}{H_2^2}$	lg $\frac{K_{24}}{C_2H_4}$	lg $\frac{H_2^2}{H_2^2}$	lg $\frac{K_{25}}{C_2H_6 \cdot H_2}$	lg $\frac{CH_4}{CH_4}$	lg $\frac{K_{26}}{C_2H_4 \cdot H_2^2}$
800	+1,53	-12,12	-4,32	-6,59	-4,68	-6,95	+5,17	+2,27			
1000	-1,40	-6,88	-5,65	-6,06	-3,69	-4,10	+2,79	+0,41			
1200	-3,39	-3,35	-6,38	-5,68	-2,82	-2,12	+1,23	-0,70			
1400	-4,99	-0,84	-6,76	-5,20	-2,06	-0,50	-0,14	-1,56			
1600	-5,90	+1,08	-7,06	-4,83	-1,48	+0,75	-0,33	-2,23			
1800	-6,69	+2,55	-	-	-	-	-	-			
2000	-7,35	+3,73	-	-	-	-	-	-			

¹ Для реакции $C_2H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 2C$
² Для реакции $C_2H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$.

Таблица 4

Константы химического равновесия

Константы химического равновесия даны на основании табл. 3 логарифмов констант

T°	K									
	$\frac{K_1}{\sqrt{N_2} \sqrt{O_2}}$	$\frac{K_2}{CO \cdot H_2O}$	$\frac{K_3}{\sqrt{O_2}}$	$\frac{K_4}{H_2 \sqrt{O_2}}$	$\frac{K_5}{\sqrt{H_2O}}$	$\frac{K_6}{\sqrt{H_2O} \sqrt{O_2}}$	$\frac{K_7}{CO \sqrt{O_2}}$	$\frac{K_8}{\sqrt{N_2}}$	$\frac{K_9}{O \cdot H_2}$	$\frac{K_{10}}{H_2O^2}$
300	--	88520,0	-	-	-	-	-	-	-	-
400	-	1469,0	-	-	-	-	-	-	-	-
600	--	27,10	-	-	-	-	-	-	-	-
800	0,000006	4,074	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	0,000089	1,403	-	-	-	0,000003	-	-	-	-
1200	0,000541	0,7162	-	-	-	0,000060	-	-	-	-
1400	0,001968	0,4560	0,000001	-	-	0,000501	0,000001	-	-	-
1600	0,005188	0,3273	0,000016	0,000006	-	0,002512	0,000019	-	-	-
1800	0,01099	0,2630	0,000130	0,000054	0,000003	0,008811	0,000204	-	-	-
2000	0,02018	0,2198	0,000710	0,000302	0,000031	0,02291	0,001375	-	-	-
2200	0,03319	0,1919	0,002845	0,001231	0,000215	0,05188	0,006413	0,000007	0,000004	0,000002
2400	0,05012	0,1730	0,009142	0,003891	0,001073	0,1036	0,02250	0,000038	0,000036	0,000015
2600	0,07080	0,1607	0,02433	0,01	0,00426	0,1820	0,06223	0,000158	0,000243	0,0001
2800	0,03572	0,1517	0,05656	0,02345	0,01341	0,2986	0,1546	0,000525	0,001326	0,00055
3000	0,1239	0,1445	0,1178	0,04898	0,03724	0,4529	0,3389	0,001497	0,005768	0,002399
3200	0,1560	0,1400	0,2265	0,09333	0,0911	0,6761	0,6668	0,003759	0,02113	0,00871
3400	0,1901	0,1343	0,3972	0,1622	0,1991	0,9419	0,208	0,008433	0,06442	0,0263

K T°	K_{11}	K_{12}	K_{13} $\frac{NO \cdot H_2}{H_2O \sqrt{N_2}}$	K_{14}	K_{15}	K_{16}^1	K_{17}^2	K_{18}^3	K_{19}^4	K_{20}
	$\frac{OH \sqrt{H_2}}{H_2O}$	$\frac{H}{\sqrt{H_2}}$		$\frac{H_2Cl_2}{HCl}$	$\frac{Cl}{\sqrt{Cl_2}}$	$\frac{HCN}{\sqrt{H_2N_2}}$	$\frac{H_2^2}{CH_4}$	$\frac{CO^2}{CO_2}$	$\frac{H_2 \cdot CO}{H_2O}$	$\frac{CH_4 \cdot CO_2}{H_2^2 \cdot CO^2}$
400	—	—	—	—	—	—	0,000003	—	—	—
600	—	—	—	—	—	—	0,008974	—	—	—
800	—	—	—	—	0,000010	—	0,6607	0,01096	0,04467	138,0
1000	—	—	—	0,000005	0,000412	0,000010	9,6605	1,905	2,630	0,05495
1200	—	—	—	0,000037	0,004955	0,000126	60,12	57,54	40,74	0,000288
1400	—	0,000006	—	0,000142	0,02951	0,00309	225,9	955,0	426,6	0,000005
1600	0,000006	0,000061	—	0,000395	0,1134	0,00871	616,6	3802,0	1288,0	—
1800	0,000065	0,000397	—	0,000877	0,3247	0,02042	1346,0	13800,0	3236,0	—
2000	0,000398	0,001787	0,000006	0,001660	0,7542	—	2495,0	40740,0	8913,0	—
2200	0,001820	0,006138	0,000041	0,002793	1,507	—	4130,0	—	—	—
2400	0,006457	0,01720	0,000195	0,004345	2,685	—	6324,0	—	—	—
2600	0,01820	0,04126	0,000708	0,006295	4,385	—	9120,0	—	—	—
2800	0,04571	0,08760	0,002244	0,008670	6,683	—	12530,0	—	—	—
3000	0,1003	0,1683	0,006068	0,011460	9,616	—	16520,0	—	—	—
3200	0,2065	0,2982	0,01455	—	—	—	—	—	—	—
3400	0,3793	0,4943	0,3083	—	—	—	—	—	—	—

¹ Для реакции $HCN \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} N_2 + C$.

² Для реакции $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$.

³ Для реакции $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

⁴ Для реакции $H_2 + CO \rightleftharpoons H_2O + C$.

K T°	K_{21}	K_{22}	K_{23}^1	K_{24}^2	K_{25}	K_{26}	K_{27}	K_{28}
	$\frac{CH_4 \cdot H_2O}{H_2^3 \cdot CO}$	$\frac{C_2H_2 \cdot H_2^3}{CH_4^3}$	$\frac{C_2H_6}{H_2^3}$	$\frac{C_2H_4}{H_2^2}$	$\frac{C_2H_6 \cdot H_2^2}{CH_4^3}$	$\frac{C_2H_4 \cdot H_2^2}{CH_4^2}$	$\frac{C_2H_4}{C_2H_2 \cdot H_2}$	$\frac{C_2H_6}{C_2H_4 \cdot H_2}$
800	33,88	—	0,000048	—	0,000021	—	147900,0	186,2
1000	0,03981	—	0,000002	0,000001	0,000204	0,000079	616,6	2,570
1200	0,000407	0,000447	—	0,000002	0,001514	0,007586	16,98	0,1995
1400	0,000010	0,1445	—	0,000006	0,00871	0,3162	0,7244	0,02754
1600	0,00001	12,02	—	0,000015	0,03311	5,623	0,4677	0,005888
1800	—	354,8	—	—	—	—	—	—
2000	—	5370,0	—	—	—	—	—	—

¹ Для реакции $C_2H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 2C$.

² Для реакции $C_2H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$.

Таблица 5

Логарифмы констант и константы химического равновесия для реакции
 $C_2H_2 \rightleftharpoons H_2 + C_{тв}$ по данным Гордона [19]:

$$K_{29} = \frac{C_2H_2}{H_2}$$

$T^\circ K$	$\lg K_{29}$	K_{29}	$T^\circ K$	$\lg K_{29}$	K_{29}
298,1	-36,64	—	1200	-6,90	0,0000001
300	-36,39	—	1600	-4,47	0,0000339
400	-26,53	—	2000	-3,01	0,0009772
600	-16,69	—	2400	-2,04	0,00912
800	-11,78	—	2800	-1,35	0,0467
1000	-8,85	—			

Таблица 6

Энтропия (S) для газов кал/гмоль град

По данным Эберхардта и Хоттеля. Недостающие значения S для H_2 , O_2 , N_2 , CO, NO, OH, CO_2 , H_2O , O для ряда температур вычислены авторами.

Значения S для H и N вычислены авторами заново.

T°	H_2	O_2	N_2	CO	NO	OH	CO_2	H_2O	H	O	N
300	10,648	0	0	20,786	2,947	9,106	0	0	17,117	13,718	13,48
400	12,646	2,060	2,005	22,795	4,996	11,146	2,694	2,321	18,564	15,216	15,31
600	15,480	5,056	4,873	25,683	7,931	13,990	7,024	5,713	20,561	17,355	17,33
800	17,494	7,320	6,987	27,825	10,131	16,030	10,410	8,274	21,988	18,639	18,773
1000	19,100	9,153	8,699	29,562	11,915	17,648	13,230	10,391	23,106	19,932	19,67
1200	20,432	10,680	10,146	31,029	13,421	19,002	15,655	12,229	24,005	20,852	20,42
1400	21,580	11,990	11,403	32,310	14,723	20,192	17,720	13,870	24,777	21,611	21,22
1600	22,610	13,190	12,500	33,410	15,870	21,255	19,590	15,340	25,440	22,308	21,91
1800	23,55	14,25	13,516	34,430	16,900	22,21	21,280	16,710	26,026	22,912	22,48
2000	24,405	15,173	14,421	35,344	17,830	23,075	22,810	17,980	26,553	23,436	22,99
2200	25,170	16,050	15,241	36,140	18,650	23,870	24,160	19,160	27,016	23,921	23,41
2400	25,910	16,87	15,999	36,925	19,433	24,611	25,457	20,234	27,451	24,385	23,89
2600	26,600	17,570	16,699	37,650	20,150	25,300	26,660	21,240	27,851	24,759	24,30
2800	27,250	18,27	17,353	38,310	20,813	25,946	27,764	22,199	28,225	25,136	24,68
3000	27,850	18,930	17,964	38,909	21,432	26,556	28,800	23,100	28,566	25,491	25,01
3200	28,42	19,55	18,538	39,484	22,012	27,134	29,773	23,946	28,886	25,844	25,33
3400	28,96	20,14	19,078	40,024	22,559	27,679	30,691	24,745	29,187	26,144	25,62

Таблица 7

Энтальпия окислителей

Величины энтальпии ($I_{\text{окисл}}$) вычислены авторами по данным Быховского и Россини [15] для жидкого состояния при $18^\circ C$, за исключением веществ, указанных в примечании

№№ п/п	Наименование соединений	Химиче- ская формула	$I_{\text{окисл}}$		Примечание
			ккал/гмоль	ккал/кг	
1	Кислород	O_2	-1,00	-31	Для жидкого состояния при $-183^\circ C$
2	2,03	63	Для газообразного состояния при $18^\circ C$
3	Озон	O_3	33,21	691	Для жидкого состояния при $-112,5^\circ C$

№№ п/п	Наименование соединений	Химиче- ская формула	$I_{\text{окисл}}$		П р и м е ч а н и е
			ккал/г.моль	ккал/кг	
4	Озон	O ₃	37,54	782	Для газообразного состояния при 18°С
5	Перекись водорода . . .	H ₂ O ₂	15,92	468	
6	Закись азота	N ₂ O	17,57	399	Для жидкого состояния при 8°С
7	"	"	22,69	516	Для газообразного состояния при 18°С
8	Окись азота	NO	19,15	639	Для жидкого состояния при -152°С
9	"	"	23,63	788	Для газообразного состояния при 18°С
10	Четырехокись азота . . .	N ₂ O ₄	-0,05	-1	1
11	Пятиокись азота	N ₂ O ₅	-6,00	-56	Для твердого состояния при 18°С
12	Азотная кислота	HNO ₃	-8,56	-136	
13	Тетранитрометан	CN ₄ O ₈	101,71	520	

¹ У Быховского и Россини в значение величины $Q_{f \text{ жидк}}$ (-12,2 ккал/г.моль) вкралась ошибка. Авторами для значения $Q_{f \text{ жидк}}$ принята величина, равная 6,14 ккал/г.моль. Она получена из величин $Q_{f \text{ газ}}$ и V (теплота испарения), которые помещены в той же таблице Быховского и Россини.

Таблица 8

Энтальпия топлив

Величины энтальпий ($I_{\text{ном}}$) вычислены авторами по данным Россини и Ноультоп [17], Быховского и Россини [15] для жидкого состояния при 18°С, за исключением веществ, указанных в примечании.

№№ п/п.	Наименование соединений	Химиче- ская формула	$I_{\text{топл}}$		П р и м е ч а н и е
			ккал/г.моль	ккал/кг	
1	Углерод	C	96,24	8020	Для древесного угля
2	Водород	H ₂	57,04	28370	Для жидкого состояния при -255°С
3	"	"	59,09	29300	Для газообразного состояния при -18°С
4	Метан	CH ₄	190,97	11900	Для жидкого состояния при -159°С
5	"	"	194,59	12130	Для газообразного состояния при -18°С
6	Ацетилен	C ₂ H ₂	294,74	11320	Для жидкого состояния при -81,5°С
7	"	"	301,45	11590	Для газообразного состояния при 18°С
8	Этилен	C ₂ H ₄	314,56	11220	Для жидкого состояния при -104°С
9	"	"	319,15	11400	Для газообразного состояния при 18°С
10	Этан	C ₂ H ₆	341,43	11360	Для жидкого состояния при -88,6°С
11	"	"	345,58	11500	Для газообразного состояния при 18°С
12	n-Октан	C ₈ H ₁₈	1223	10770	
13	Бензол	C ₆ H ₆	755,1	9680	
14	Толуол	C ₇ H ₈	899,4	9770	
15	Метилловый спирт	CH ₃ OH	156,0	4875	
16	Этиловый спирт	C ₂ H ₅ OH	299,6	6510	

Энтальпия смеси исходных веществ

Величины энтальпии ($I_{исх}$) при $\alpha = 1$ вычислены авторами на основании табл. 7 и 8

№№ п/п	Окислитель Топливо	Энтальпия смеси исходных веществ ($I_{исх}$) [ккал/кг]								
		Жидкий кислород	Жидкий озон	Перекись водорода	Жидкая закись азота	Жидкая окись азота	Четырех- окись азота	Твердая окись азота	Азотная кислота	Тетрани- трометан
1	Древесный уголь	2162	2692	1603	1314	1868	1660	1700	1430	1684
2	Жидкий водород	3140	3790	2025	1622	2385	2282	2366	1971	2132
3	Жидкий метан	2362	2943	1673	1357	1968	1769	1820	1522	1766
4	Жидкий ацетилен	2760	3300	1910	1554	2220	2091	2151	1807	2005
5	Жидкий этилен	2512	3073	1767	1440	2067	1896	1953	1643	1860
6	Жидкий этан	2380	2970	1688	1375	1980	1786	1838	1537	1780
7	н-Октан	2355	2916	1681	1369	1969	1775	1824	1529	1769
8	Бензол	2351	2896	1690	1380	1974	1784	1833	1543	1777
9	Толуол	2343	2891	1684	1375	1968	1777	1825	1535	1771
10	Метиловый спирт	1931	2364	1520	1272	1749	1544	1574	1354	1591
11	Этиловый спирт	2088	2577	1580	1306	1834	1627	1665	1415	1660

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Шюле. Техническая термодинамика, т. 2.
2. В. Шюле. Новые таблицы и диаграммы для технических топочных газов. 1933 г.
3. *Vonhoeffler und Reichardt*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, A 139, 75, 1938.
4. Ф. Л. Якайтис. Расчет реактивных двигателей по энтропийным диаграммам „реактивное движение“. Сборник № 2, 1936 г., стр. 62.
5. *V. Lewis and Elbe*. Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 612, 2739, 1935.
6. *V. Lewis and Elbe*. Combustion, flames and explosions of Gases. Cambridge, 1938.
7. Я. Б. Зельдович. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. Журнал Физической химии, 11, 685 1938 г.
8. *E. Justi*. Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie, Dissoziation technischen Gas. 1938.
9. *W. Jost*. Explosions-und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Berlin, 1939.
10. О. Лютц и Ф. Вольф. Таблицы I, II для воздуха и продуктов сгорания. Берлин, 1938 г., перевод ЦАГИ.
11. О. Лютц и В. Неггерат. Таблицы для определения теплосодержания, конечной температуры адиабатического процесса и адиабатического перепада в пределах температуры от 0 до 3000°. Отчет № 1758. Deutsche Luftfahrtforschung. Перевод ЦАГИ.
13. Д. А. Франк-Каменецкий. Расчет адиабатического истечения с переменной теплоемкостью. Журнал Технической физики, 1943 г., т. XII, вып. 4—5, стр. 169.
14. *Hottel Hershey and Eberhardt*. „Journal of the Society of Automotive Engineers“. Vol. 39, № 4
15. *R. Bichowsky and F. Rossini*. The thermochemistry of the Chemical Substances. New-York, 1936.
16. Я. Б. Зельдович. Теория ударных волн и введение в газодинамику. Изд. АН СССР, 1946.
17. Труды комитета по унификации физико-химических констант углеводородов. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. Вып. 1 под редакцией Тнличеева, 1945 г.
18. *K. S. Pitzer*. Journal of Chemical Physics, 1937, vol. 5, 465.
19. *A. R. Gordon*. Journal of Chemical Physics, 1938, vol. 6.

derevyaha

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	1
I. Исходные величины термодинамических расчетов	3
1. Принцип расчета термодинамических данных по спектроскопическим константам молекул	—
2. Энтальпия газов	8
3. Константы химического равновесия	9
4. Энтропия газов	10
5. Энтальпия исходных веществ	—
II. Химический состав продуктов сгорания при низкой температуре	11
III. Расчет в области высоких давлений	13
1. Химический состав продуктов сгорания	—
2. Энтальпия смеси при высоком давлении	15
3. Удельный объем смеси при высоком давлении	16
4. Энтропия смеси при высоком давлении	—
IV. Расчет в области низких и средних давлений	17
1. Химический состав диссоциирующей смеси при малой диссоциации	—
2. Метод расчета состава, пригодный также для случая сильной диссоциации	22
3. Условия выбора метода расчета химического состава	27
4. Давление и удельный объем смеси	29
5. Вычисление энтальпии диссоциированной смеси	31
6. Интерполяция энтальпии и объема по давлению	32
7. Упрощенный метод интерполяции энтальпии и объема по давлению	35
8. Расчет энтропии диссоциирующей смеси при помощи энтальпии и удельного объема	36
9. Прямой метод расчета энтропии	39
10. Интерполяция энтропии по давлению	41
V. Расчет термодинамических характеристик различных двигателей при помощи $I-S$ диаграммы	42
1. Построение $I-S$ диаграммы	—
2. Расчет энтальпии смеси исходных веществ	43
3. Расчет и построение шкал скоростей истечения и удельных тяг	—
4. Расчет и построение кривых Фанно	44
5. Применение $I-S$ диаграммы для термодинамических расчетов двигателей	45
VI. Расчет термодинамических характеристик двигателя методом „избранных точек“	49
Приложение	61