

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

Р. М. Кессл'ман, Ю. И. Бланк, В. И. Могилевский, Термодинамические свойства термически диссоциированного водяного пара при температурах $1600\text{--}6000^\circ\text{K}$ и давлениях $0,1 \div 1000$ бар, *ТВТ*, 1968, Volume 6, Issue 4, 658–664

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.14.82

January 13, 2025, 13:24:09





УДК 533.75+539.196.6

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 ТЕРМИЧЕСКИ ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОДЯНОГО ПАРА
 ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1600—6000° К И ДАВЛЕНИЯХ 0,1—1000 бар**

П. М. Кессельман, Ю. И. Бланк, В. И. Могилевский

По разработанной методике рассчитаны термодинамические функции диссоциированного водяного пара с учетом реальности. Реальность равновесных составов, компонент диссоциированной смеси и смеси в целом учитывается при помощи вторых и третьих вириальных коэффициентов; соответствующие данные опубликованы в ранних работах авторов. Рассчитаны равновесные составы, удельные объемы, энтальпия, энтропия. Данные по удельным теплоемкостям c_p и c_v , показателю адиабаты и скорости звука в области диссоциации водяного пара получены впервые. Приводятся таблицы и графики, характеризующие поведение термодинамических свойств водяного пара в области 1600—6000° К и давлениях до 1000 бар. Произведен анализ и сравнение полученных результатов с результатами других авторов.

Знание термодинамических свойств водяного пара и продуктов его разложения при высоких температурах представляет интерес в ряде отраслей техники, физики, химии, геофизики, а также при расчетах свойств продуктов сгорания топлив и других сложных многокомпонентных смесей. Однако сведения по свойствам водяного пара в исследуемой области ограничены и относятся в основном к идеально-газовому состоянию.

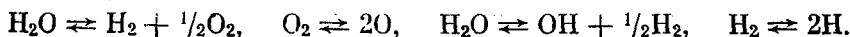
Рассматриваемая область параметров (1600—6000° К и 0,1—1000 бар), вероятно, восполнит пробел в данных по водяному пару, и достаточна в настоящее время с точки зрения возможного практического применения. В этой области, как известно, водяной пар представляет собой химически реагирующую смесь, состоящую из компонент: H_2O , H_2 , O_2 , OH , H , O . Доля других возможных компонент пренебрежимо мала.

При расчете равновесного состава и термодинамических функций водяной пар рассматривается как смесь, состоящая из реальных компонент. Реальность компонент H_2O , H_2 , O_2 учитывается вторыми и третьими вириальными коэффициентами, рассчитанными по методике, описанной в [1] и в диссертации автора*. Для компонент OH **[†], H и O учитываются только вторые вириальные коэффициенты, методика и результаты расчета которых приведены в [2—4]. Реальность диссоциированной смеси учитывается поправкой к закону Амага.

* П. М. Кессельман. Докт. дисс. Одесса, 1966.

** Второй вириальный коэффициент гидроксила OH рассчитан по кривой потенциальной энергии (полученной в [2]), к которой добавлен дисперсионный член $20,51/r^6$ эв. Суммарная потенциальная энергия аппроксимирована потенциалом Леннарда — Джонса $\sigma = 3,926$ А, $\epsilon = 32,207$ см⁻¹. Полярность гидроксила $\alpha = 1,10893$ А³ рассчитана по [5].

Равновесный состав диссоциированного водяного пара. В диссоциирующем водяном паре могут протекать следующие независимые реакции



Записывая четыре уравнения закона действующих масс, уравнение материального баланса атомов Н и О и уравнение сохранения, получим систему шести уравнений с шестью неизвестными

$$\begin{aligned} \frac{K_{p_1}}{p^{0,5}} &= \frac{x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{0,5}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}, & \frac{K_{p_2}}{p^{0,5}} &= \frac{x_{\text{OH}} x_{\text{H}_2}^{0,5}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}, \\ \frac{K_{p_3}}{p} &= \frac{x_{\text{O}}^2}{x_{\text{O}_2}}, & \frac{K_{p_4}}{p} &= \frac{x_{\text{H}}^2}{x_{\text{H}_2}}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$4x_{\text{O}_2} + 2x_{\text{O}} + x_{\text{OH}} - 2x_{\text{H}_2} - x_{\text{H}} = 0, \quad x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{H}_2} + x_{\text{OH}} + x_{\text{O}_2} + x_{\text{H}} + x_{\text{O}} = 1.$$

Решение системы дает возможность определить равновесный состав смеси при заданных значениях параметров p и T .

С учетом реальности газов константы равновесия вычислялись по формуле

$$K_p = K_{p_0} / K_\gamma,$$

где K_{p_0} — константа равновесия смеси идеальных газов. Для реакции типа $\nu A \rightleftharpoons \nu_1 A + \nu_2 A_2$

$$\ln K_\gamma = \nu_1 \ln \gamma_1 + \nu_2 \ln \gamma_2 - \nu \ln \gamma,$$

где γ_i — активность компоненты, ν_i — стехиометрические числа веществ, участвующих в реакции.

С учетом второго и третьего вириальных коэффициентов

$$\ln \gamma_i = \frac{p_i}{RT} \left(B_i + \frac{C_i - B_i^2}{2RT} p \right).$$

Значения K_{p_0} взяты из [6].

В табл. 1 приводятся значения мольных долей x_i компонент диссоциированного водяного пара.

Термодинамические свойства диссоциированного водяного пара. При расчете термодинамических свойств диссоциированной смеси используется уравнение состояния [7], которое может быть записано для многокомпонентной смеси в виде

$$V_{\text{см}} = \sum_i V_i x_i + \sum_{i,j} x_i x_j \Delta V, \quad (2)$$

$$\left(V = \frac{RT}{p} + B_i + \frac{C_i - B_i^2}{RT} p, \quad \Delta V = \delta_{ij} + \frac{(B_i - B_j)^2}{RT} p \right.$$

$$\left. \delta_{ij} = 2B_{ij} - B_i - B_j \right).$$

Здесь B_{ij} — второй вириальный коэффициент разнородных взаимодействий*.

Энтальпия и энтропия как функции состояния могут быть рассчитаны по формулам для замороженной смеси. Используя известные дифференциальные соотношения термодинамики, получим с учетом (2)

$$\begin{aligned} H_{\text{см}} &= \sum_i H_i x_i + \sum_{i,j} x_i x_j \Delta H_{ij}, & S_{\text{см}} &= \sum_i S_i x_i - \\ & - R \sum_i x_i \ln x_i + \sum_{i,j} x_i x_j \Delta S_{ij}, \end{aligned} \quad (3)$$

* Коэффициент B_{ij} подсчитывался на основе известных правил комбинирования потенциальных параметров с использованием функции (12—6) с переменными потенциальными параметрами [1].

Таблица 1

Мольные доли термически диссоциированного водяного пара

T, °K	x _{H₂O}	x _{H₂}	x _{O₂}	x _{OH}	x _H	x _O
1 бар						
1600	0,9992	0,0005	0,0002	0,0001	0,0000	0,0000
2000	0,9895	0,0058	0,0024	0,0021	0,0001	0,0000
2400	0,9380	0,0308	0,0117	0,0158	0,0028	0,0009
2800	0,7803	0,0927	0,0329	0,0593	0,0250	0,0098
3200	0,4813	0,1691	0,0562	0,1266	0,1157	0,0510
3600	0,1706	0,1745	0,0543	0,1461	0,3077	0,1468
4000	0,0303	0,0995	0,0282	0,0891	0,5029	0,2500
4400	0,0037	0,0405	0,0102	0,0374	0,6044	0,3037
4800	0,0005	0,0159	0,0036	0,0149	0,6525	0,3226
5200	0,0000	0,0068	0,0014	0,0064	0,6563	0,3290
5500	0,0000	0,0030	0,0005	0,0032	0,6618	0,3314
6000	0,0000	0,0017	0,0003	0,0016	0,6641	0,3324
100 бар						
1600	0,9998	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2000	0,9978	0,0012	0,0005	0,0005	0,0000	0,0000
2400	0,9870	0,0068	0,0026	0,0035	0,0001	0,0000
2800	0,9531	0,2288	0,0079	0,0144	0,0012	0,0005
3200	0,8781	0,0548	0,0176	0,0406	0,0066	0,0029
3600	0,7500	0,1018	0,0305	0,0832	0,0235	0,0110
4000	0,5756	0,1529	0,0428	0,1355	0,0625	0,0308
4400	0,3855	0,1894	0,0495	0,1777	0,1309	0,0370
4800	0,2211	0,1962	0,0477	0,1911	0,2258	0,1182
5200	0,1087	0,1732	0,0338	0,1722	0,3318	0,1753
5600	0,0472	0,1346	0,0277	0,1318	0,4292	0,2235
6000	0,0191	0,0962	0,0181	0,0930	0,5057	0,2619
500 бар						
1600	0,9999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2000	0,9988	0,0007	0,0003	0,0002	0,0000	0,0000
2400	0,9927	0,0039	0,0015	0,0019	0,0000	0,0000
2800	0,9735	0,0132	0,0046	0,0081	0,0004	0,0002
3200	0,9303	0,0326	0,0105	0,0233	0,0023	0,0010
3600	0,8535	0,0337	0,0192	0,0512	0,0084	0,0039
4000	0,7410	0,1041	0,0294	0,0909	0,0232	0,0114
4400	0,6004	0,1464	0,0388	0,1360	0,0519	0,0265
4800	0,4497	0,1807	0,0451	0,1757	0,0974	0,0514
5200	0,3097	0,1988	0,0466	0,1993	0,1597	0,0859
5600	0,1964	0,1978	0,0433	0,2019	0,2333	0,1270
6000	0,1158	0,1807	0,0369	0,1859	0,3111	0,1696
1000 бар						
1600	0,9999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2000	0,9991	0,0005	0,0002	0,0002	0,0000	0,0000
2400	0,9945	0,0030	0,0011	0,0014	0,0000	0,0000
2800	0,9798	0,0102	0,0036	0,0061	0,0003	0,0001
3200	0,9463	0,0255	0,0084	0,0178	0,0015	0,0006
3600	0,8862	0,0507	0,0155	0,0399	0,0053	0,0025
4000	0,7957	0,0849	0,0243	0,0729	0,0149	0,0074
4400	0,6785	0,1237	0,0333	0,1132	0,0339	0,0174
4800	0,5453	0,1602	0,0406	0,1541	0,0652	0,0346
5200	0,4116	0,1873	0,0448	0,1865	0,1102	0,0597
5600	0,2916	0,2094	0,0451	0,2041	0,1671	0,0917
6000	0,1947	0,1986	0,0420	0,2049	0,2317	0,1281

$$H_i = H_{oi} + RT \left[\frac{1}{V_i} \left(B_i - T \frac{dB_i}{dT} \right) + \frac{1}{V_i^2} \left(C_i - \frac{1}{2} T \frac{dC_i}{dT} \right) \right]$$

$$\Delta H_{ij} = \left(\delta_{ij} - T \frac{d\delta_{ij}}{dT} \right) p + \frac{(B_i - B_j)}{RT} p^2 \left[\left(B_i - T \frac{dB_i}{dT} \right) - \right.$$

Таблица 2.

Удельный объем v [м³/кг], удельная энтальпия h [кДж/кг], удельная энтропия s [кДж/кг·град] диссоциированного водяного пара

T, °K	p = 1 бар			p = 100 бар		
	v	h	s	v	h	s
1600	7,386	-9761	14,0945	0,07390	-9778	11,9577
2000	9,263	-8552	14,7659	0,09264	-8639	12,5919
2400	11,32	-6822	15,5487	0,1117	-7349	13,1788
2800	14,12	-3560	16,7941	0,1319	-5760	13,7890
3200	19,14	3455	19,1164	0,1551	-3624	14,4993
3600	29,05	17170	23,1338	0,1844	-598	15,3874
4000	43,36	34573	27,7219	0,2241	3715	16,5200
4400	55,61	46190	30,5050	0,2797	9658	17,9321
4800	65,99	51737	31,7183	0,3554	17303	19,5937
5200	70,95	54573	32,3079	0,4509	26149	21,3632
5600	77,01	56683	32,6803	0,5536	35105	23,0235
6000	82,78	58356	32,9596	0,6637	43042	24,3944

T, °K	p = 500 бар			p = 1000 бар		
	v	h	s	v	h	s
1600	0,01487	-9822	11,1845	0,007536	-9870	10,8285
2000	0,01876	-8677	11,8286	0,009563	-8688	11,4890
2400	0,02263	-7413	12,3995	0,01154	-7436	12,0594
2800	0,02660	-5976	12,9593	0,01354	-6038	12,5978
3200	0,03089	-4228	13,5345	0,01566	-4395	13,1453
3600	0,03581	-2004	14,1878	0,01802	-2385	13,7361
4000	0,04179	876	14,9448	0,02078	123	14,3956
4400	0,04931	4578	15,8252	0,02412	3249	15,1354
4800	0,05892	9213	16,8320	0,02824	7079	15,9714
5200	0,07104	14788	17,9465	0,03330	11640	16,8835
5600	0,08583	21156	19,1251	0,03943	16883	17,8544
6000	0,1030	28001	20,3054	0,04662	22670	18,8524

$$-\left(B_j - T \frac{dB_j}{dT}\right)],$$

$$S_i = S_0 + R \ln 101325 - R \ln p - R \left[\frac{T}{V_i} \frac{dB_i}{dT} + \frac{B_i^2}{2V_i^2} - \frac{C_i}{2V_i^2} + \frac{T}{2V_i^2} \frac{dC_i}{dT} \right],$$

$$\Delta S = -\frac{d\delta_{ij}}{dT} p + \frac{B_i - B_j}{2RT} p^2 \left[\left(\frac{B_i}{T} - 2 \frac{dB_i}{dT} \right) - \left(\frac{B_j}{T} - 2 \frac{dB_j}{dT} \right) \right].$$

Здесь H_0 — энтальпия идеального газа, S_0 — энтропия идеального газа в стандартном состоянии.

Приведенные выше формулы относятся к мольным величинам. Удельные величины объема, энтальпии и энтропии могут быть получены делением на молекулярный вес смеси, который вычисляется по формуле

$$M_{см} = \sum_i M_i x_i \quad (4)$$

где M_i — молекулярный вес i -й компоненты.

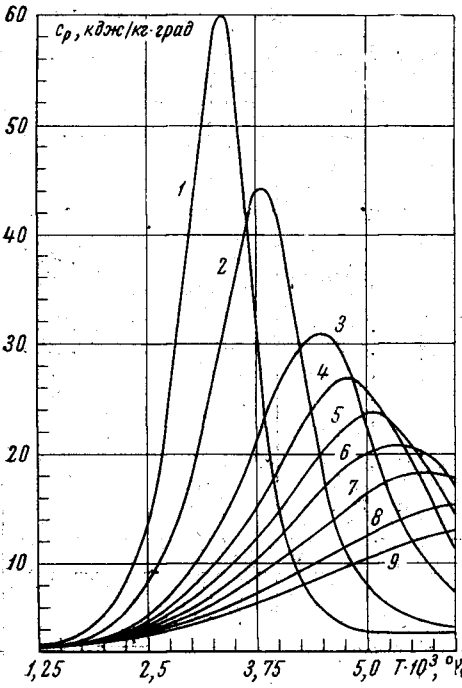


Рис. 1. Удельная теплоемкость c_p диссоциированного водяного пара в зависимости от температуры и давления: 1 — $p = 0,1$; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 25; 5 — 50; 6 — 100; 7 — 200; 8 — 500; 9 — 1000 бар

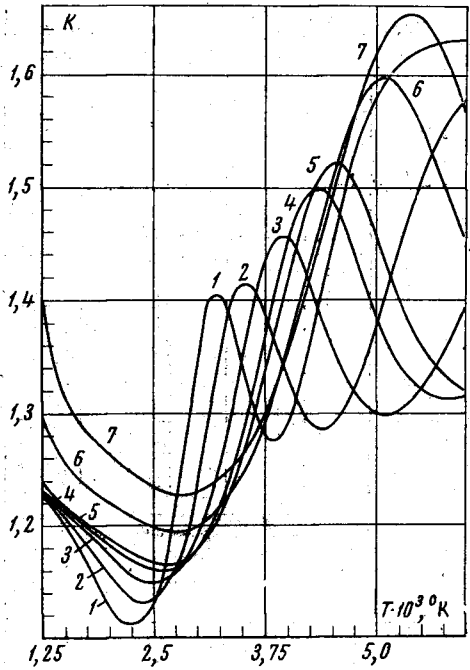


Рис. 2. Показатель адиабаты диссоциированного водяного пара в зависимости от температуры и давления: 1 — $p = 0,1$; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 50; 5 — 100; 6 — 600; 7 — 1000 бар

Теплоемкости c_p и c_v связаны с протеканием определенного процесса и поэтому не могут быть рассчитаны по формулам для замороженной смеси, так как в процессе диссоциации состав смеси непрерывно меняется.

По определению $c_{p\text{см}} = (\partial / \partial T) (H_{\text{см}} / M_{\text{см}})_p$,

$$c_{p\text{см}} = \frac{1}{M_{\text{см}}} \left[\sum_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_p x_i + \sum_i H_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p + \sum_{j,i} x_i \left(\frac{\partial x_j}{\partial T} \right)_p \Delta H_{ij} + \right. \\ \left. + \sum_{j,i} x_j \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p \Delta H_{ij} + \sum_{ij} x_i x_j \left(\frac{\partial}{\partial T} \Delta H_{ij} \right) \right] - \frac{H_{\text{см}}}{M_{\text{см}}^2} \sum_i M_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p; \quad (5)$$

$$c_{v\text{см}} = c_{p\text{см}} + T \frac{(\partial v_{\text{см}} / \partial T)_p^2}{(\partial v_{\text{см}} / \partial p)_T}. \quad (6)$$

Здесь

$$\left(\frac{\partial v_{\text{см}}}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V_{\text{см}}}{M_{\text{см}}} \right) \right]_p = \\ = \frac{1}{M_{\text{см}}} \left(\frac{\partial V_{\text{см}}}{\partial T} \right)_p - \frac{V_{\text{см}}}{M_{\text{см}}^2} \sum_i M_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial v_{\text{см}}}{\partial p} \right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{V_{\text{см}}}{M_{\text{см}}} \right) \right]_T = \\ = \frac{1}{M_{\text{см}}} \left(\frac{\partial V_{\text{см}}}{\partial p} \right)_T - \frac{V_{\text{см}}}{M_{\text{см}}^2} \sum_i M_i \left(\frac{\partial x_i}{\partial p} \right)_T,$$

Для определения частных производных $(\partial x_i / \partial T)_p$ и $(\partial x_i / \partial p)_T$ используется система уравнений (1). Предварительно прологарифмировав четыре уравнения закона действующих масс, дифференцируем все шесть уравнений. В результате получается система шести линейных уравнений с шестью неизвестными. Решением таких систем определяем $(\partial x_i / \partial T)_p$ и $(\partial x_i / \partial p)_T$. Вышеприведенные выкладки позволяют также определить показатель адиабаты K и скорость звука a

$$K = - \frac{(c_{p\text{см}}/c_{v\text{см}}) v_{\text{см}}}{(\partial v_{\text{см}}/\partial p)_T p}, \quad a = \sqrt{K p v_{\text{см}}}.$$

Все термодинамические функции рассчитаны в системе единиц СИ.

При расчете использовались данные по H_0 и S_0 , взятые из [6]. За начало отсчета энтальпии и энтропии принята температура 0°K . Результаты расчетов v , h и s сведены в табл. 2. Рис. 1—3 иллюстрируют поведение c_p , K и a соответственно.

Анализ результатов. Приведенные расчетные данные позволяют

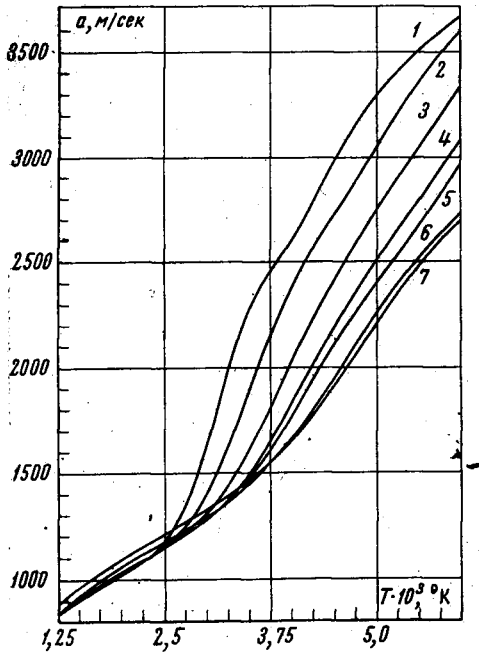


Рис. 3. Скорость звука в диссоциированном водяном паре в зависимости от температуры и давления:
1 — $p = 0,1$; 2 — 1; 3 — 10; 4 — 50;
5 — 100; 6 — 500; 7 — 1000 бар

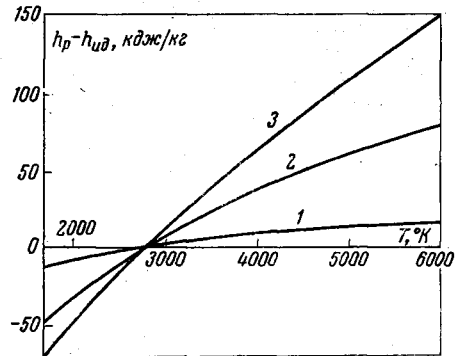


Рис. 4. Вклад реальности в энтальпию диссоциированного водяного пара в зависимости от температуры и давления
1 — $p = 100$; 2 — 500; 3 — 1000 бар

оценить вклад реальности в термодинамические свойства диссоциированного водяного пара.

Проведенные оценки показывают, что вклад реальности в коэффициент сжимаемости $Z = pV/RT$ составляет максимум 4%.

Вклад реальности в энтальпию диссоциированной смеси ($h_p - h_{\text{ид}}$) в зависимости от температуры и давления показан на рис. 4. Как показано на рис. 4, этот вклад растет с повышением давления и температуры. До давления 100 бар диссоциированная смесь может рассматриваться как смесь идеальных газов из-за малого вклада реальности. При давлениях выше 100 бар вклад реальности значительный и при давлении 1000 бар и температуре 6000°K составляет 150 кДж/кг.

Свойства идеального диссоциированного водяного пара рассчитаны в работах [8, 9, 10] * до давлений, не превышающих 100 бар.

* В [9] рассчитаны свойства диссоциированного водяного пара до 100 бар при $T = 1000-5000^\circ \text{K}$ с учетом второго вириального коэффициента для молекулярных компонент смеси. Но, как было показано выше, вклад реальности до 100 бар незначительный. Поэтому настоящая работа является первой, в которой наиболее полно учтено отклонение от идеальности диссоциированного водяного пара.

Сравнение наших данных с данными [8, 10] обнаруживает значительные расхождения, превосходящие пределы ожидаемых ошибок. Очевидно, данные [8, 10] менее точны, так как основаны на несколько устаревших данных по идеально-газовым функциям.

В [9], как и в настоящей работе, используются идеально газовые функции [6]. Наши данные хорошо согласуются с данными [9] во всей сравниваемой области.

Одесский технологический
институт

Поступила в редакцию
24 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Кессельман. Теплофизика высоких температур, 2, 6, 1964.
2. П. М. Кессельман, Ю. И. Бланк. Тр. Всесоюз. конф. по теплофизическим свойствам веществ при высоких температурах. Новосибирск, 1966.
3. П. М. Кессельман, А. С. Бестужев, Ю. И. Бланк, С. А. Щекатолина. Теплофизика высоких температур, 4, 6, 1966.
4. П. М. Кессельман, А. С. Бестужев, Ю. И. Бланк. Теплофизика высоких температур, 6, 2, 1967.
5. E. R. Lippincott a. J. M. Stutman. J. Phys. Chem., 68, 10, 1964.
6. Л. В. Гурвич и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 2, Изд-во АН СССР, 1962.
7. П. М. Кессельман. Сб. Теплофизика и теплотехника. «Наукова думка», 1964.
8. F. Burhorn, R. Wienecke. Spezifische Wärman von Gasen im Plasmozustand Landolt — Börnstein 11/4, Springer, Berlin, 1961.
9. V. Kmoniček. Abstract V-1/66; Institute of Thermomechanics czechoslovak Academy of sciences, Prague, 1966.
10. В. В. Рыбаков. Теплофизика высоких температур, 1, 1, 1963.