

ТЕПЛОТЕХНИКА

Լ. Տ. ԱՏԼԱՅԱՆ, Ա. Լ. ՏՄՐԻՏ, Ս. Ն. ՇՈՐՈՒՆ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИССОЦИИРОВАННЫХ
 КИСЛОРОДА И СЕРЫ

В работах [2-6; 9; 10] приведены результаты расчетов равновесного состава и некоторых термодинамических свойств кислорода в ограниченном диапазоне температуры. Необходимость проведения подробного термодинамического анализа равновесного состава и свойств диссоциированной серы вызвана ограниченностью имеющихся данных. В связи с этим в настоящей работе проведены термодинамические расчеты равновесного состава и основных термодинамических свойств продуктов диссоциации в диапазоне температур 1000-6000 °K (с интервалом в 200°) и давлений 0,1-100 *атм*. В расчетах константы равновесия и энтальпии соответствующих компонентов брались из [4].

Равновесные составы использовались для расчета основных показателей диссоциированных O_2 и S_2 .

Коэффициент изменения объема рассчитывался по формуле:

$$\beta = \frac{2}{r_{A_1} + 2r_{A_2}} \quad (1)$$

где r_{A_1} и r_{A_2} — объемные доли атомарного и молекулярного компонентов.

Молекулярная масса смеси определяется по формуле

$$\mu_{см} = \mu_A (r_{A_1} + 2r_{A_2}) \frac{кг}{кмоль} \quad (2)$$

где μ_A — атомарная масса газа.

Плотность смеси при данных P и T находится по формуле

$$\rho_{см} = \frac{273,15}{T} \cdot \frac{\mu_{см}}{22,4} \cdot P \left[\frac{кг}{м^3} \right] \quad (3)$$

где P — общее давление в системе.

Зная коэффициент изменения объема и объемную долю молекулярного компонента, можно определить степень диссоциации исходного вещества:

$$\Delta = 1 - \beta r_{A_2} \quad (4)$$

Энтальпия смеси, отсчитанная от 293,15°K, определялась по формуле:

$$i = \frac{(H_A^* r_A + H_{A_2}^* r_{A_2})\beta - I_{A_2}^{293,15}}{\beta \cdot 860 \cdot 22,4} \left[\frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 \text{ смеси}} \right] \quad (5)$$

где H_A^* и $H_{A_2}^*$ $\left[\frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \right]$ — полные энтальпии атомарного и молекулярного газа при данной температуре.

Затрата энергии для нагрева 1 н.м³ исходного газа от стандартной температуры 293,15°K до заданной определяется по формуле:

$$\alpha = i\beta \left[\frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 \text{ исх. газа}} \right] \quad (6)$$

В таблицах 1 и 2 приведена затрата энергии на 1 н.м³ серы и кислорода при различных температурах и давлениях. Таблицы наглядно иллюстрируют изменение энергозатрат в рассмотренном диапазоне температур: повышение давления приводит к некоторому снижению α .

В области высоких температур энергозатраты возрастают в несколько раз, что вызвано наличием сильной диссоциации S₂ и O₂.

Так, при $P = 1 \text{ атм}$ и $T = 5000^\circ\text{K}$ $\alpha_{S_2} = 9,384 \frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 S_2}$,

$$\alpha_{O_2} = 8,598 \frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 O_2}$$

а при $T = 2000^\circ\text{K}$ $\alpha_{S_2} = 2,394 \frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 S_2}$, $\alpha_{O_2} = 0,7384 \frac{\text{квт.ч}}{\text{н.м}^3 O_2}$.

Газовая постоянная смеси определялась отношением

$$R_k = \frac{R}{\rho_{\text{см}}} \left[\frac{\text{кдж}}{\text{кг.град}} \right] \quad (7)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Из других термодинамических свойств диссоциированных продуктов важными являются истинные теплоемкости при постоянном объеме и давлении. В работе определялась не „равновесная“, а „замороженная“ теплоемкость газа. Хотя состав смеси при определении замороженной теплоемкости считается постоянным, он является равновесным и отвечает заданным P и T .

Истинная изобарная теплоемкость „замороженной“ смеси определялась следующим образом:

$$C_{p, \text{зам}} = \frac{r_A \frac{d(H_T^* - H_0^*)_A}{dT} + r_{A_2} \frac{d(H_T^* - H_0^*)_{A_2}}{dT}}{\rho_{\text{см}}} \quad (8)$$

где $(H_T^* - H_0^*)$ — энтальпия теплового состояния соответствующего вещества.

Таблица 1

Затраты энергии, необходимые для нагрева серы от температуры 293, 15°K до данной температуры при различных давлениях

$\frac{P}{T}$	2000	2800	3600	4000	4400	4800	5200	5600	6000
0.1	-2417 ₁₀ 01	-4098 ₁₀ 01	-7980 ₁₀ 01	-8626 ₁₀ 01	-8959 ₁₀ 01	-9217 ₁₀ 01	-9456 ₁₀ 01	-9689 ₁₀ 01	-9920 ₁₀ 01
1.0	-2394 ₁₀ 01	-3216 ₁₀ 01	-6041 ₁₀ 01	-7650 ₁₀ 01	-8568 ₁₀ 01	-9058 ₁₀ 01	-9384 ₁₀ 01	-9654 ₁₀ 01	-9901 ₁₀ 01
2.0	-2391 ₁₀ 01	-3091 ₁₀ 01	-5369 ₁₀ 01	-7024 ₁₀ 01	-8221 ₁₀ 01	-8896 ₁₀ 01	-9308 ₁₀ 01	-9615 ₁₀ 01	-9880 ₁₀ 01
3.0	-2389 ₁₀ 01	-3036 ₁₀ 01	-5023 ₁₀ 01	-6613 ₁₀ 01	-7938 ₁₀ 01	-8749 ₁₀ 01	-9235 ₁₀ 01	-9578 ₁₀ 01	-9860 ₁₀ 01
4.0	-2388 ₁₀ 01	-3003 ₁₀ 01	-4803 ₁₀ 01	-6317 ₁₀ 01	-7702 ₁₀ 01	-8614 ₁₀ 01	-9165 ₁₀ 01	-9511 ₁₀ 01	-9839 ₁₀ 01
5.0	-2388 ₁₀ 01	-2981 ₁₀ 01	-4648 ₁₀ 01	-6091 ₁₀ 01	-7501 ₁₀ 01	-8490 ₁₀ 01	-9098 ₁₀ 01	-9505 ₁₀ 01	-9819 ₁₀ 01
6.0	-2387 ₁₀ 01	-2964 ₁₀ 01	-4531 ₁₀ 01	-5910 ₁₀ 01	-7327 ₁₀ 01	-8374 ₁₀ 01	-9034 ₁₀ 01	-9469 ₁₀ 01	-9799 ₁₀ 01
7.0	-2387 ₁₀ 01	-2951 ₁₀ 01	-4438 ₁₀ 01	-5769 ₁₀ 01	-7175 ₁₀ 01	-8267 ₁₀ 01	-8972 ₁₀ 01	-9435 ₁₀ 01	-9779 ₁₀ 01
8.0	-2387 ₁₀ 01	-2941 ₁₀ 01	-4363 ₁₀ 01	-5638 ₁₀ 01	-7040 ₁₀ 01	-8168 ₁₀ 01	-8912 ₁₀ 01	-9401 ₁₀ 01	-9759 ₁₀ 01
9.0	-2387 ₁₀ 01	-2931 ₁₀ 01	-4300 ₁₀ 01	-5531 ₁₀ 01	-6920 ₁₀ 01	-8076 ₁₀ 01	-8854 ₁₀ 01	-9367 ₁₀ 01	-9740 ₁₀ 01
10.0	-2386 ₁₀ 01	-2925 ₁₀ 01	-4246 ₁₀ 01	-5439 ₁₀ 01	-6812 ₁₀ 01	-7987 ₁₀ 01	-8798 ₁₀ 01	-9335 ₁₀ 01	-9721 ₁₀ 01
20.0	-2385 ₁₀ 01	-2886 ₁₀ 01	-3950 ₁₀ 01	-4903 ₁₀ 01	-6109 ₁₀ 01	-7336 ₁₀ 01	-8331 ₁₀ 01	-9040 ₁₀ 01	-9541 ₁₀ 01
30.0	-2385 ₁₀ 01	-2886 ₁₀ 01	-3816 ₁₀ 01	-4647 ₁₀ 01	-5732 ₁₀ 01	-6919 ₁₀ 01	-7980 ₁₀ 01	-8791 ₁₀ 01	-9377 ₁₀ 01
50.0	-2385 ₁₀ 01	-2851 ₁₀ 01	-3681 ₁₀ 01	-4382 ₁₀ 01	-5312 ₁₀ 01	-6401 ₁₀ 01	-7480 ₁₀ 01	-8391 ₁₀ 01	-9095 ₁₀ 01
100.0	-2385 ₁₀ 01	-2833 ₁₀ 01	-3544 ₁₀ 01	-4107 ₁₀ 01	-4853 ₁₀ 01	-5767 ₁₀ 01	-6768 ₁₀ 01	-7732 ₁₀ 01	-8560 ₁₀ 01

Примечание. Форма представления чисел в таблицах 1 и 2: число 0,2417 · (10)⁰¹ представлено в виде 2417₁₀ 01 и т. д.

Таблица 2

Затраты энергии на нагрев кислорода от температуры 293, 15°K до заданной температуры при разных давлениях

$\frac{P}{T}$	2000	2800	3600	4000	4400	4800	5200	5600	6000
0.1	·7429 ₁₀ 00	·1661 ₁₀ 01	·6009 ₁₀ 01	·7556 ₁₀ 01	·8186 ₁₀ 01	·8495 ₁₀ 01	·8739 ₁₀ 01	·8967 ₁₀ 01	·9191 ₁₀ 01
1.0	·7384 ₁₀ 00	·1292 ₁₀ 01	·3426 ₁₀ 01	·5522 ₁₀ 01	·7245 ₁₀ 01	·8137 ₁₀ 01	·8598 ₁₀ 01	·8905 ₁₀ 01	·9161 ₁₀ 01
2.0	·7378 ₁₀ 00	·1242 ₁₀ 01	·2899 ₁₀ 01	·4684 ₁₀ 01	·6575 ₁₀ 01	·7803 ₁₀ 01	·8451 ₁₀ 01	·8838 ₁₀ 01	·9128 ₁₀ 01
3.0	·7375 ₁₀ 00	·1219 ₁₀ 01	·2655 ₁₀ 01	·4232 ₁₀ 01	·6108 ₁₀ 01	·7519 ₁₀ 01	·8311 ₁₀ 01	·8774 ₁₀ 01	·9096 ₁₀ 01
4.0	·7373 ₁₀ 00	·1206 ₁₀ 01	·2507 ₁₀ 01	·3939 ₁₀ 01	·5758 ₁₀ 01	·7274 ₁₀ 01	·8185 ₁₀ 01	·8711 ₁₀ 01	·9065 ₁₀ 01
5.0	·7372 ₁₀ 00	·1197 ₁₀ 01	·2405 ₁₀ 01	·3730 ₁₀ 01	·5484 ₁₀ 01	·7059 ₁₀ 01	·8065 ₁₀ 01	·8650 ₁₀ 01	·9033 ₁₀ 01
6.0	·7372 ₁₀ 00	·1190 ₁₀ 01	·2329 ₁₀ 01	·3571 ₁₀ 01	·5261 ₁₀ 01	·6870 ₁₀ 01	·7952 ₁₀ 01	·8591 ₁₀ 01	·9002 ₁₀ 01
7.0	·7371 ₁₀ 00	·1185 ₁₀ 01	·2270 ₁₀ 01	·3444 ₁₀ 01	·5076 ₁₀ 01	·6700 ₁₀ 01	·7845 ₁₀ 01	·8533 ₁₀ 01	·8972 ₁₀ 01
8.0	·7370 ₁₀ 00	·1181 ₁₀ 01	·2222 ₁₀ 01	·3340 ₁₀ 01	·4918 ₁₀ 01	·6548 ₁₀ 01	·7745 ₁₀ 01	·8478 ₁₀ 01	·8942 ₁₀ 01
9.0	·7370 ₁₀ 00	·1178 ₁₀ 01	·2183 ₁₀ 01	·3253 ₁₀ 01	·4782 ₁₀ 01	·6410 ₁₀ 01	·7649 ₁₀ 01	·8423 ₁₀ 01	·8913 ₁₀ 01
10.0	·7370 ₁₀ 00	·1175 ₁₀ 01	·2149 ₁₀ 01	·3179 ₁₀ 01	·4663 ₁₀ 01	·6284 ₁₀ 01	·7559 ₁₀ 01	·8371 ₁₀ 01	·8884 ₁₀ 01
20.0	·7368 ₁₀ 00	·1159 ₁₀ 01	·1966 ₁₀ 01	·2767 ₁₀ 01	·3959 ₁₀ 01	·5437 ₁₀ 01	·6852 ₁₀ 01	·7911 ₁₀ 01	·8614 ₁₀ 01
30.0	·7367 ₁₀ 00	·1152 ₁₀ 01	·1885 ₁₀ 01	·2580 ₁₀ 01	·3615 ₁₀ 01	·4960 ₁₀ 01	·6372 ₁₀ 01	·7546 ₁₀ 01	·8377 ₁₀ 01
50.0	·7366 ₁₀ 00	·1145 ₁₀ 01	·1803 ₁₀ 01	·2390 ₁₀ 01	·3255 ₁₀ 01	·4415 ₁₀ 01	·5745 ₁₀ 01	·6995 ₁₀ 01	·7979 ₁₀ 01
100.0	·7365 ₁₀ 00	·1138 ₁₀ 01	·1720 ₁₀ 01	·2197 ₁₀ 01	·2878 ₁₀ 01	·3803 ₁₀ 01	·4941 ₁₀ 01	·6156 ₁₀ 01	·7267 ₁₀ 01

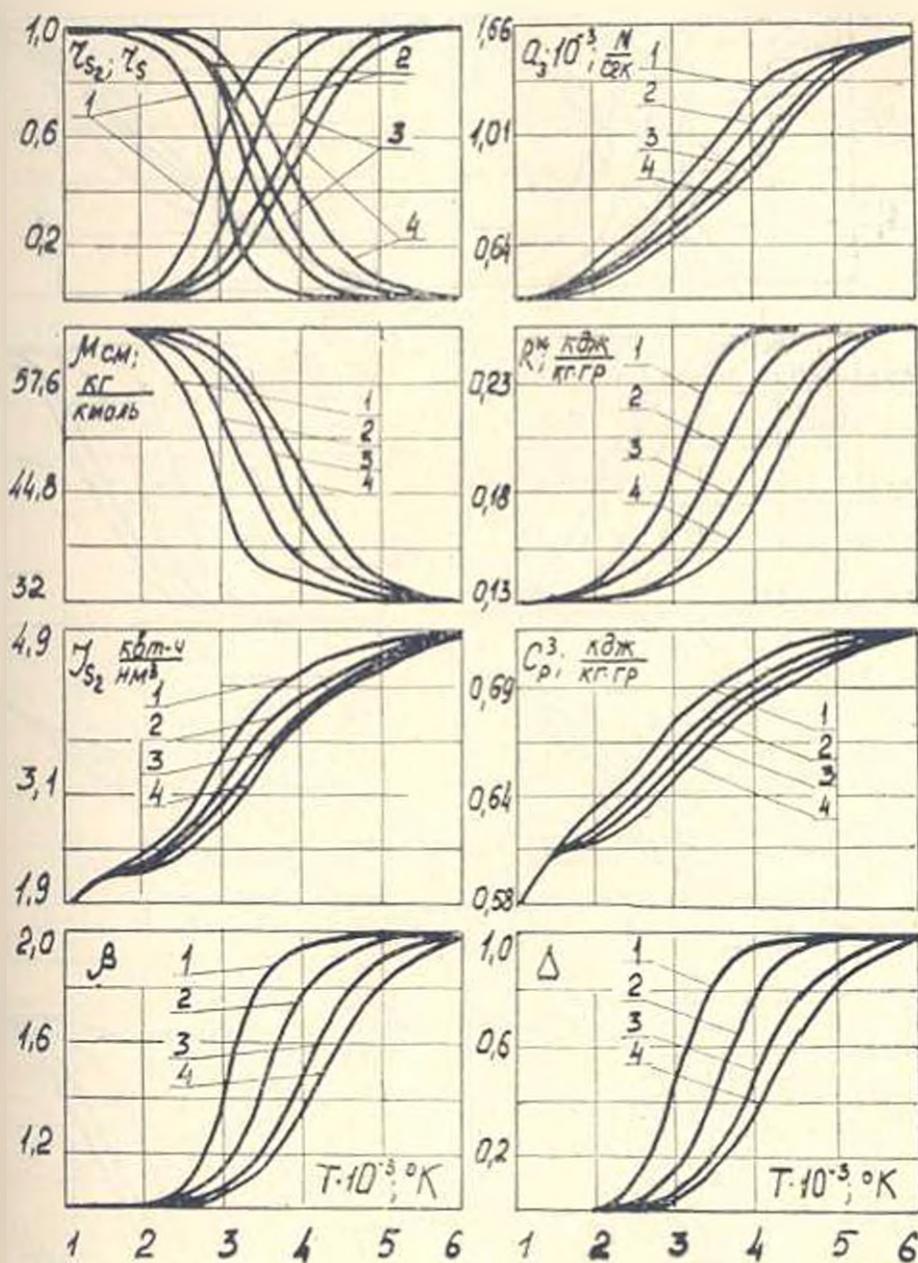


Рис. 1. Равновесный состав и некоторые термодинамические свойства диссоциированной серы при различных давлениях и температурах:

1—0,1 ата; 2—1 ата; 3—5 ата; 4—10 ата

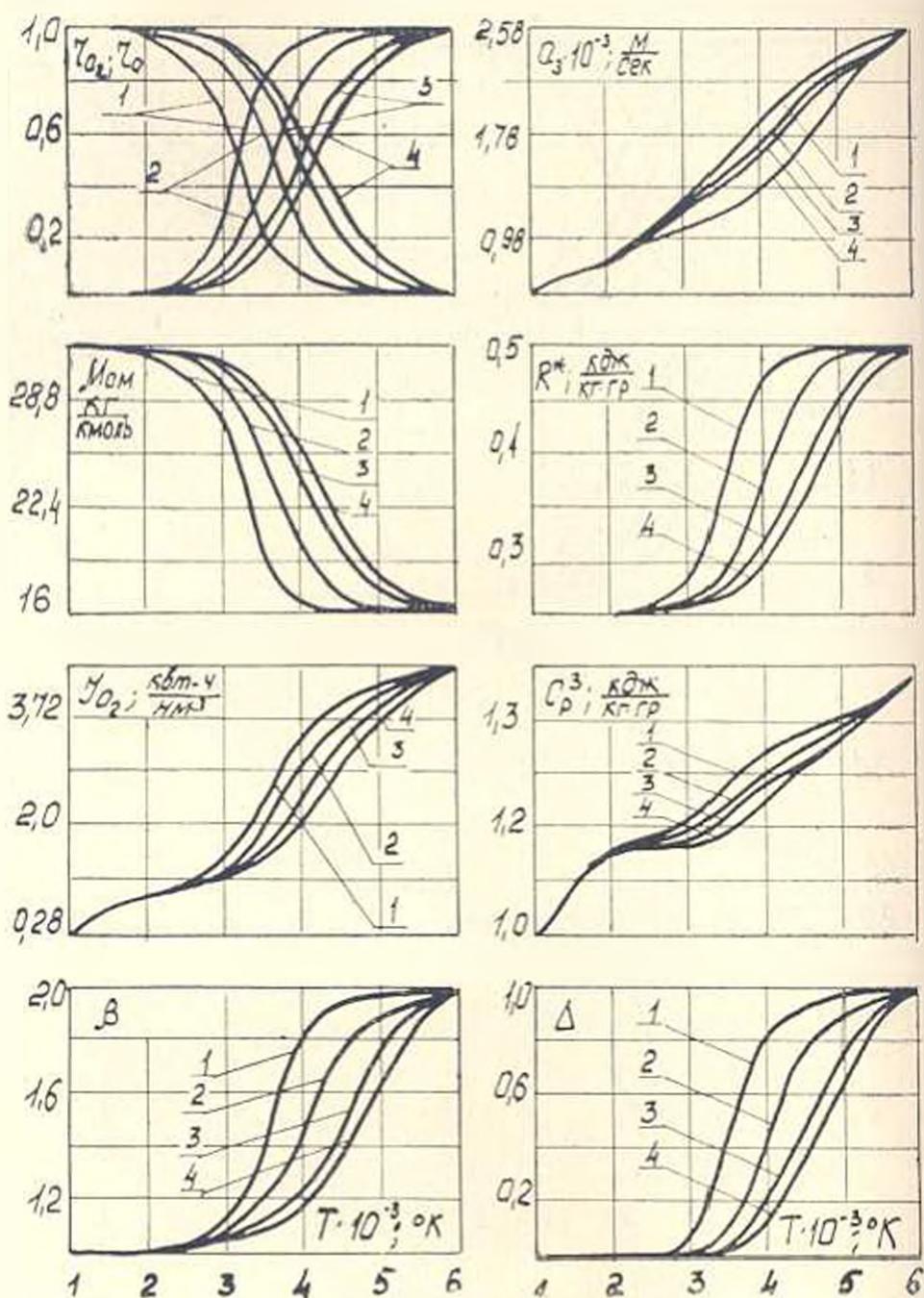


Рис. 2. Равновесный состав и некоторые термодинамические свойства жидкого кислорода при различных давлениях и температурах.

1—0,1 атм; 2—1 атм; 3—5 атм; 4—10 атм

При дифференцировании использовались интерполяционные полиномы для энтальпии соответствующих веществ, приведенных в [4]. Используя (7) и (8), можно определить истинную изохорную теплоемкость и показатель адиабаты «замороженной» смеси:

$$C_{V, \text{зам}} = C_{P, \text{зам}} - R_g \left| \frac{\text{кдж}}{\text{кг. град}} \right| \quad (9)$$

$$k_{\text{зам}} = \frac{C_{P, \text{зам}}}{C_{V, \text{зам}}} \quad (10)$$

Если скорости химических превращений не очень велики, а частота звуковых колебаний большая, то процесс сжатия в упругой волне протекает как в нераагирующей смеси. В таком случае скорость звука определяется как «замороженная» [1]:

$$a_{\text{зам}} = \sqrt{1000k_{\text{зам}} \cdot R_g \cdot T} \text{ [м/сек]}. \quad (11)$$

«Равновесная» скорость звука кислорода рассчитана в работе [9] в интервале температур 100–3000°K и давлений 1–100 ата. При отсутствии диссоциации до температур 2200°K и при давлении 1 ата значения «замороженной» и «равновесной» скоростей звука совпадают. Уже при $T=3000$ K, когда степень диссоциации составляет лишь 5,61%, отличие «замороженной» скорости звука от «равновесной» составляет 3,5–4%.

Значения «замороженных» показателей системы можно использовать в расчетах высокоскоростных процессов, протекающих с большими градиентами температур и давлений.

Основные результаты расчетов представлены на рисунках 1 и 2. Как видно из рисунков, с увеличением температуры молярная доля молекулярных компонентов падает, а атомарных—возрастает. Увеличение давления несколько тормозит процесс диссоциации. При $T=3000^\circ$ и $P=0,1$ ата молярные доли молекулярных компонентов соответственно равны: $r_{S_2}=0,44$ и $r_{O_2}=0,7$, а при той же температуре, но $P=1$ ата— $r_{S_2}=0,8$ и $r_{O_2}=0,88$.

Заметная диссоциация молекулярной серы начинается при температуре $T=2000$ K, в то время как у кислорода—при $T=2600^\circ$ K.

На рисунках 1 и 2 представлены также зависимости $C_{P, \text{зам}}$, R_g , ν и Δ от температуры при различных давлениях.

Լ. Ս. ԱՍԱՆՅԱՆ, Ա. Լ. ՍՈՒՐԻՍ, Ս. Ն. ՇՈՐԻՆ

ՏԱՐՐԱՐԱԺԱՆՎԱՆ ԾՆՄՐԻ ԵՎ ԹԹՎԱՆԻ ԹԵՐՄՈՒԴԱՄԵԿԱԿԱՆ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ք փ ու մ

Հողվածում դիտված են 1000—6000°K և 0,1—100 մրն մեղման սահմաններում տարրաբաժանված ծծմրի և թթվածնի հալասարակչիո բաղադրության և հիմնական թերմոդինամիկական հատկությունների հաշվարկումների արդյունքները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алемасов В. Е. и др. Термодинамические теплофизические свойства продуктов сгорания, т. 1, М., 1971, ВИНТИ.
2. Кессельман П. М. «Инженерио-физический журнал», т. 6, № 6, 1963.
3. Кессельман П. М., Рабинович В. А. «Инженерио-физический журнал», т. 6, № 7, 1963.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (под ред. акад. В. П. Глушко), т. 2, М., 1962.
5. Свойства газов при высоких температурах (под ред. А. С. Предводителя), М., 1967.
6. Бестужев А. С. Кандидатская диссертация, Одесский технологический институт им. Ломоносова, 1968.
7. Смирнов В. С., Арнонович Б. С. Производство сероуглерода «Химия», 1966.
8. Аодеева А. В. Газовая сера. Госхимиздат, 1950.
9. Hilsenrath I. Tables of Thermal Properties of Gases, NBS, Circular 564, 1955.
10. Вассерман А. А., Казавинский Я. З., Рабинович В. А. Теплофизические свойства воздуха и его компонентов. «Наука», 1965.