

Лекция №4

Определение температуры и продуктов сгорания

1. Баланс энтальпии и внутренней энергии при горении в условиях $p=\text{const}$ и $V=\text{const}$.
2. Определение замороженного состава продуктов сгорания и замороженной адиабатической температуры.
3. Равновесный состав и равновесная температура продуктов сгорания.
4. Определение температуры и состава продуктов сгорания с использованием состава по элементам.

1. В случае горения, когда система находится при постоянном давлении, сохраняется полная энтальпия системы, то есть энтальпия реагентов равна энтальпии продуктов. Прежде чем воспользоваться этим равенством, необходимо договориться о точке отсчета. За нулевую точку отсчета принимается энтальпия элементов при стандартных условиях, то есть энтальпия таких веществ как H_2 , O_2 , C_T , N_2 и т.д. равна нулю.

Энтальпия реагентов:

$$H_{\sum i} = \sum_i n_i \Delta H_{oi}^C + \sum_i n_i \Delta H_i \Big|_{T_c}^{T_{oi}} + \sum_i n_i \Delta H_{\Phi i} + \sum_i n_i \Delta H_i \Big|_{T_{\Phi i}}^{T_{oi}} \quad (1)$$

n_i - материальный коэффициент при i -том реагенте.

ΔH_{oi}^C - теплота образования i -того реагента из стандартных элементов.

$\Delta H_i \Big|_{T_c}^{T_{oi}}$ - учитывает отклонение температуры реагентов от стандартной температуры. Если данный компонент находится в том же агрегатном состоянии, что и в стандартных условиях:

$$\Delta H_i \Big|_{T_c}^{T_{oi}} = H_i(T_{oi}) - H_i(298) \text{ эти величины берутся из таблицы,}$$

$$\text{или } \Delta H_i = \int_{298}^{T_{oi}} C_{pi}(T) dT.$$

C_{pi} - изобарическая теплоемкость i -того компонента, зависит от температуры.

$$C_{pi} = a_i + b_i T : \Delta H_i = \int_{298}^{T_{oi}} (a_i + b_i T) dT = a_i (T_{oi} - 298) + \frac{b_i}{2} (T_{oi}^2 - 298^2).$$

a_i и b_i – в справочниках

T_{oi} – начальная температура i -того реагента, например азота N_2 .

Если данный компонент находится в отличном агрегатном состоянии нежели при стандартных условиях, то необходимо учесть изменение энтальпии при переходе от стандартных условий к температуре фазового перехода:

$$\Delta H_i \Big|_{298}^{T_{\Phi i}} = H_{(T_{\Phi i})} - H_{i(298)}$$

Затем учесть сам фазовый переход, то есть учесть тепло фазового перехода:

$\Delta H_{\Phi i}$ -тепло фазового перехода берется положительным, если при переходе от стандартного состояния к исходному состоянию реагента фазовый переход сопровождается увеличением беспорядка, то есть при переходах жидкость $\rightarrow$ газ или твердое $\rightarrow$ жидкость, и берется отрицательным при переходах газ $\rightarrow$ жидкость, жидкость $\rightarrow$ твердое.

$$\Delta H_i \Big|_{T_{\Phi}}^{T_0} \text{ -изменение энтальпии новой фазы при изменении ее температуры от } T_{\Phi i} \text{ до } T_{0i} -$$

начальная температура i-того компонента.

Энтальпия продуктов:

$$H_{\sum j} = \sum n_j \Delta H_{0j}^C + \sum n_j \Delta H_j \Big|_{298}^T \quad (2)$$

n_j -стехиометрический коэффициент j-того продукта реакции горения
 ΔH_{0j}^C -теплота образования j-того продукта из стандартных элементов

$$\Delta H_j \Big|_{298}^T = H_{j(T)} - H_{j(298)} = \int_{298}^T C_{pj} dT = a_j (T - 298) + \frac{b_j^2}{2} (T^2 - 298^2) \quad (3)$$

Приравнивая энтальпию реагентов к энтальпии продуктов реакции получаем уравнение относительно температуры продуктов T. В случае, если энтальпия продуктов (ее температурная часть) определяется через теплоемкость, то получается квадратное уравнение относительно температуры T. Если температурная часть продуктов определяется из таблицы теплосодержаний, то решение ищется подбором температур продуктов и интерполяцией.

Пример 4.1. Определить замороженный состав и замороженную адиабатическую температуру продуктов сгорания для исходной смеси: жидкий метан – воздух.

$$T_{0CH_4} = -170^\circ C, T_{куп} = -161,7^\circ C.$$

Начальная температура воздуха $T_{0в.} = +50^\circ C$.

Состав исходной смеси соответствует коэффициенту избытка воздуха $\alpha = 0,875$.

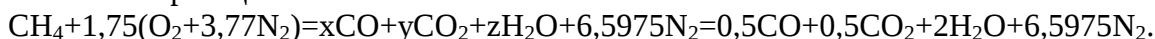
$$(C_{pCH_4})_Г = 8,5 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ}; (C_{pCH_4})_Ж = 14,43 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ}; \Delta H_{\Phi, CH_4} = 2099,4 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$C_{pO_2} = 7,08 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ}; C_{pN_2} = 7 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ}.$$

Для стехиометрической смеси $\beta_{\Phi} = 2$. Следовательно для рассматриваемой смеси

$$\beta_{\Phi} = \alpha \cdot \beta_{СТ} = 1,75$$

Балансовая реакция:



Из сохранения элементов:

$$C: 1=x+y \Rightarrow x=1-y$$

$$H: 4=2z \Rightarrow z=2$$

$$O: 3,5=x+y+z \Rightarrow y=0,5; x=0,5; z=2$$

$$N: 6,5975.$$

Полная энтальпия реагентов:

$$\begin{aligned} H_{\sum i} &= \Delta H_{oCH_4}^c + C_{pCH_4}(T_{\Phi} - 298) + \Delta H_{\Phi \Gamma \rightarrow Ж}^{CH_4} + (T_{ож} - T_{\Phi})C_{pжCH_4} \\ &+ 1,75C_{pO_2}(50 + 273 - 298) + 6,5975C_{pN_2}(50 + 273 - 298) = \\ &-17,895 \cdot 10^3 + 8,5(273 - 161,7 - 298) + (-2099,4) + [-170 - (-161,7)] \cdot 14,43 + 1,75 \cdot 7,08[323 - 298] \\ &+ 6,5975 \cdot 7[323 - 298] = -17895 - 1586,95 - 2099,4 - 119,8 + 309,75 + 1154,6 = -20236,85 \text{ ккал} \end{aligned}$$

Полная энтальпия продуктов реакции при $T=2200^\circ\text{K}$ (эта температура задается).

$$\begin{aligned} H_{\sum j} &= 0,5\Delta H_{oCO}^c + 0,5\Delta H_{oCO_2}^c + 2\Delta H_{oH_2O}^c + 0,5(\Delta H_{CO} + \Delta H_{CO_2}) \Big|_{298}^T + 2\Delta H_{H_2O} \Big|_{298}^T + 6,5975\Delta H_{N_2} \Big|_{298}^T \\ 0,5(\Delta H_{oCO}^c + \Delta H_{oCO_2}^c) + 2\Delta H_{oH_2O}^c &= 0,5(-26,42 - 94,054) + 2(-57,798) = -175,833 \text{ ккал} = -175833 \text{ кал.} \\ \Delta H_{TCO} &: 0,5(17376 - 2072,63) = 7651,7 \\ \Delta H_{TCO_2} &: 0,5(27060 - 2238,11) = 12410,95 \\ \Delta H_{TH_2O} &: 2(22053 - 2367,7) = 39370,6 \\ \Delta H_{TN_2} &: 6,5975(17223,1 - 2072,3) = 99957,4 \\ H_{\sum j}^{2200} &= -16442,35 \text{ ккал.} \end{aligned}$$

Сравнивая суммарную энтальпию реагентов и продуктов реакции при 2200°K , видим, что энтальпия продуктов больше

$$-16442,35 = H_{\sum j}^{2200} > H_{\sum i} = -20236,85$$

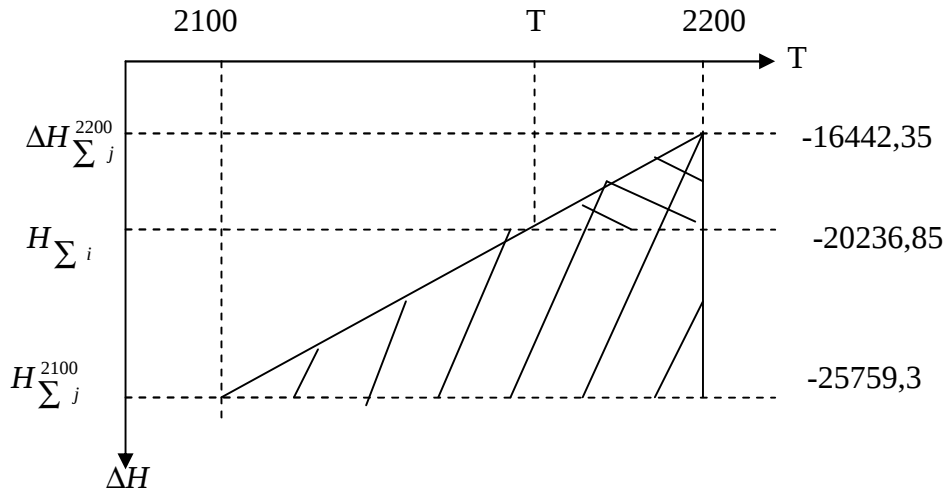
Следовательно, была выбрана слишком высокая температура 2200°K . зададимся температурой ниже $T=2100^\circ\text{K}$. полная энтальпия продуктов сгорания при $T=2100^\circ\text{K}$.

$$\begin{aligned} CO_2 : \Delta H_T &= 0,5(25600 - 2238,11) = 11681 && \text{Энтальпия замороженных продуктов при } 2100^\circ\text{K.} \\ CO : \Delta H_T &= 0,5(16505 - 2072,63) = 7216,2 \\ H_2O : \Delta H_T &= 2(20834 - 2367,7) = 36932,6 \\ N_2 : \Delta H_T &= 6,5975(16357,1 - 2072,3) = 94244 \end{aligned}$$

Так как состав продуктов сгорания тот же, что и при 2200°K , то и энтальпия образования их из стандартных элементов та же самая. -175833 кал. Поэтому $H_{\sum j}^{2100} = -25759,3 \text{ ккал.}$

В результате мы получим, что $H_{\sum j}^{2100} < H_{\sum i} < H_{\sum j}^{2200}$, а следовательно замороженная

температура продуктов сгорания находится между $2100 < T < 2200$. Истинную температуру находим по линейной интерполяции.

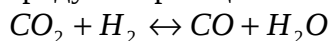


Из подобия заштрихованных треугольников следует:

$$T = 2200 - \frac{100(20236,85 - 16442,35)}{(25759,3 - 16442,35)} = 2159,3^\circ \text{ K}.$$

3. Из предыдущего рассмотрения мы знаем, что равновесная температура горения $T \sim 2000^\circ \text{ K}$ в продуктах сгорания устанавливается в результате реакций, которые идут при участии замороженных продуктов реакции.

Для смесей с $\alpha < 1$ основной реакцией, способствующей установлению равновесия в продуктах реакции является реакция «водяного пара».



$$K = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}$$

При определении равновесного состава за основу будем принимать замороженный состав, обозначая соответствующие коэффициенты при продуктах сгорания: CO_2 - n_{CO_2} , CO - n_{CO} , H_2O - $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и т.д. отклонение от замороженного состава обозначается соответственно:

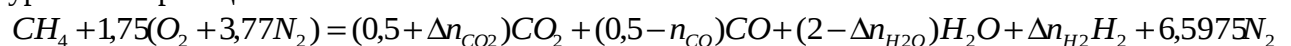
$\Delta n_{\text{CO}_2}, \Delta n_{\text{CO}}, \Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$ и т.д. При горении воздушных смесей температуры обычно таковы, что разность концентраций соответствующих веществ при замороженном и равновесном составе малы, и поэтому можно ограничиться линейными членами в отклонении концентраций от замороженного состава; то есть

$$n_{i3} - n_{ip} = \Delta n_i \text{ такое что } \Delta n_i \ll n_{i3}$$

Пример 4.2

Определить равновесный состав продуктов сгорания для смеси рассмотренной в примере 4.1. ограничиться концентрацией CO_2 , CO , H_2O , H_2 , OH , ON , H , O_2 .

Основную поправку к замороженному составу дает реакция водяного пара. Если учесть только эту реакцию, то получим следующее возмущенное выражение для балансового уравнения реакции:



условие сохранения элементов дает:

$$\text{C} : 1 = 0,5 + \Delta n_{\text{CO}_2} + 0,5 - \Delta n_{\text{CO}} \rightarrow \Delta n_{\text{CO}_2} = \Delta n_{\text{CO}}$$

$$\text{H} : 4 = 4 - 2\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} + 2\Delta n_{\text{H}_2} \rightarrow \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta n_{\text{H}_2}$$

$$\text{O} : 3,5 = 1 + 2\Delta n_{\text{CO}_2} + 0,5 - 0,5n_{\text{CO}} - \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \rightarrow \Delta n_{\text{CO}_2} = \Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$$

В результате $\Delta n_{CO_2} = \Delta n_{CO} = \Delta n_{H_2O} = \Delta n_{H_2} = \Delta n$

$n_{\Sigma}^0 = 9,5975$ -общее число молей в продуктах.

Если теперь записать константу равновесия для реакции водяного пара с учетом того, что

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\Sigma}^0} \cdot P_{\Sigma}$$

$$P_{\Sigma} = \sum P_i = P_{CO_2} + P_{CO} + P_{H_2O} + P_{H_2} + P_{N_2} = P_0 = 1 \text{ атм.}$$

$$K_2 = \frac{(0,5 - \Delta n)(2 - \Delta n)P_{\Sigma}^2 n_{\Sigma}^2}{(0,5 + \Delta n) \cdot \Delta n \cdot P_{\Sigma}^2 n_{\Sigma}^2} \quad (4)$$

В таблице N2 лекции №3 даны сведения о K_2 только для температур 2000 и 2200°. для рассматриваемой смеси продукты замороженного состава имеют температуру 2159,3°K. Округлим температуру 2162,6 до ближайшего круглого значения $T=2160^{\circ}\text{K}$.

Выразим константу равновесия K_2 при 2160°K через константы равновесия при температурах $T=2200^{\circ}\text{K}$, $K_2=5,332$ и при $T=2000^{\circ}\text{K}$, $K_2=4,625$ (Таблица 2). лекция №3

$$K_2 = 4,625 + \frac{5,332 - 4,625}{200} \cdot 160 = 5,19.$$

Решая уравнение (4) для температуры 2160°K получим

$$5,19 = \frac{(0,5 - \Delta n)(2 - \Delta n)}{(0,5 + \Delta n)\Delta n} \rightarrow \Delta n = \frac{-5,098 + \sqrt{5,098^2 + 4 \cdot 4,19}}{8,38} = 0,172$$

Итак, равновесный состав продуктов сгорания с учетом только реакции водяного пара

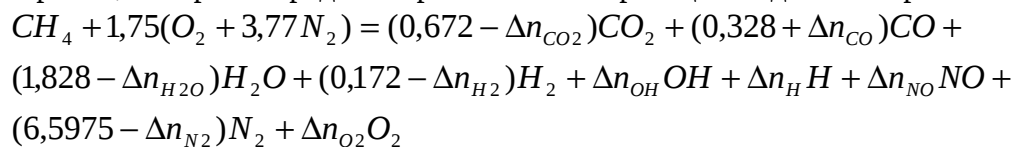
$$n_{CO_2} = 0,5 + 0,172 = 0,672$$

$$n_{CO} = 0,5 - 0,172 = 0,328$$

$$n_{H_2O} = 2 - 0,172 = 1,828$$

$$n_{H_2} = 0,172$$

Запишем возмущенное уравнение реакции, исходя из последнего состава продуктов горения, который определяет равновесие по реакции водяного пара:



Сохранение элементов:

$$C: 1 = 0,672 - \Delta n_{CO_2} + 0,328 + \Delta n_{CO} \rightarrow \Delta n_{CO_2} = \Delta n_{CO} \quad (5)$$

$$H: 4 = 3,656 + 0,344 - 2\Delta n_{H_2O} - 2\Delta n_{H_2} + \Delta n_{OH} + \Delta n_H \rightarrow \Delta n_{H_2O} + \Delta n_{H_2} = \frac{\Delta n_{OH} + \Delta n_H}{2} \quad (6)$$

$$O: 3,5 = 1,344 + 2\Delta n_{CO_2} + 0,328 + \Delta n_{CO} + 1,828 - \Delta n_{H_2O} + \Delta n_{OH} + \Delta n_{ON} + 2\Delta n_{O_2}$$

$$\Delta n_{CO_2} = \Delta n_{OH} + \Delta n_{NO} - \Delta n_{H_2O} + 2\Delta n_{O_2} \quad (7)$$

$$N: 13,195 = 13,195 + \Delta n_{NO} - 2\Delta n_{N_2} : \Delta n_{NO} = 2\Delta n_{N_2} \quad (8)$$

Оценим концентрацию молекулярного кислорода:

$$K_1 = \frac{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = \frac{0,328 (\Delta n_{O_2})^{1/2}}{0,672 \cdot n_{\Sigma}^{1/2}} P_{\Sigma}^{1/2}; P_{\Sigma} = 1$$

$$\Delta n_{O_2} = n_{\Sigma} \cdot \left(\frac{0,672}{0,328} \cdot K_1 \right)^2 = 9,5975 \left(5,053 \cdot 10^{-3} \frac{0,672}{0,328} \right)^2 = 1,03 \cdot 10^{-3}$$

$$T = 2160^\circ K$$

Содержание радикала OH

$$K_4 = \frac{P_{OH} \cdot P_{H_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \frac{\Delta n_{OH}}{1,828} \cdot \left(\frac{0,172}{9,5975} \right)^{1/2}$$

$$K_4 = 6,65 \cdot 10^{-4} (T = 2160^\circ)$$

$$\Delta n_{OH} = 6,65 \cdot 10^{-4} \cdot 1,828 \left(\frac{9,5975}{0,172} \right)^{1/2} = 9,1 \cdot 10^{-3}$$

Содержание атомов водорода:

$$K_5 = 4,8 \cdot 10^{-3} (T = 2160)$$

$$K_5 = \frac{P_H}{P_H^{1/2}} = \frac{\Delta n_H \cdot P_{\Sigma} \cdot n_{\Sigma}^{1/2}}{n_{\Sigma} \cdot n_{H_2}^{1/2} \cdot P_{\Sigma}^{1/2}}$$

$$\Delta n_H = 4,8 \cdot 10^{-3} (n_{H_2} \cdot n_{\Sigma})^{1/2} = 6,17 \cdot 10^{-3}$$

Содержание NO:

$$K_7 = \frac{P_{NO}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\Delta n_{NO} = K_7 \cdot n_{N_2}^{1/2} \cdot \Delta n_{O_2}^{1/2} = 2,98 \cdot 10^{-2} (9,5975 \cdot 1,03 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 2,96 \cdot 10^{-3}$$

Содержание азота согласно (8)

$$n_{N_2} = 6,5975 - \frac{\Delta n_{NO}}{2} = 6,5944$$

Теперь остается уточнить содержание CO₂, CO, H₂O, H₂ с учетом поправок (5), (6) и (7), обозначив $\Delta n_{CO_2} = \Delta n_{CO} = x$:

$$\text{Из (7) } \Delta n_{H_2O} = 0,0178 - x$$

$$\text{Из (6) } \Delta n_{H_2} = x - 0,01$$

Перепишем условие равновесия реакции водяного пара с учетом поправок

$$K_2 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{(0,328 + x)(0,1828 - 0,0178 + x)}{(0,672 - x)(0,172 + 0,01 - x)} = 5,19 \rightarrow x = 0,006$$

Окончательный состав

$$\begin{aligned}
\text{CO}_2 : N_{\text{CO}_2} &= 0,672 - 0,006 = 0,686; & \Delta n_{\text{O}_2} &= 1,03 \cdot 10^{-3} \\
\text{CO} : N_{\text{CO}} &= 0,328 + 0,006 = 0,334; & \Delta n_{\text{H}} &= 6,17 \cdot 10^{-3} \\
\text{H}_2\text{O} : &1,828 - 0,0178 + 0,006 = 1,816; & \Delta n_{\text{OH}} &= 9,1 \cdot 10^{-3} \\
\text{H}_2 : &0,172 + 0,01 - 0,006 = 0,176; & \Delta n_{\text{NO}} &= 2,96 \cdot 10^{-3} \\
\text{N}_2 : &6,5944
\end{aligned}$$

Для определения констант равновесия использовалась температура $T=2160^\circ\text{K}$, соответствующая замороженному составу, поэтому необходимо уточнение температуры с учетом равновесного состава. Для этого необходимо определить равновесный состав при температурах $T=2200^\circ\text{K}$, $T=2100^\circ\text{K}$. Этот расчет ведется аналогично рассмотренному выше. Затем для этих составов соответственно определяются полные энтальпии для указанных температур (с учетом H, OH, NO и т.д.)

Опуская эти вычисления, получим для

$$T = 2200^\circ \text{K}$$

$$H_{\sum j} = -15802,35 \text{ кал}$$

$$T = 2100^\circ \text{K}$$

$$H_{\sum j} = -26112 \text{ кал}$$

Равновесная температура определяется с учетом равенства энтальпии продуктов энтальпии реагентов.

Интерполяция дает:

$$T = 2100 + \frac{100(26112 - 20236,85)}{26112 - 15802,35} = 2157^\circ \text{K}$$

полное совпадение температур расчетной и равновесной. Равновесная температура ниже замороженной $2159,9^\circ$ на $2,3^\circ$. это незначительное расхождение и составляет 0,10%

4. В случае, если горючее вещество не является индивидуальным веществом и его химическое строение неизвестно, невозможно определить полную энтальпию реагентов. В этом случае вводится понятие теплового эффекта или теплоты сгорания. При этом должен быть известен состав вещества по элементам.

Например: C-50 %, H-12 %, N-6 %, O-12 %, S-5 %, H₂O- 15 %

В этом случае поступать можно следующим образом:

1. Составить брутто-формулу вещества в расчете на молекулярный вес равный 100.

Количество атомов в молекуле:

$$n_C = \frac{50}{12} = 4,16$$

$$n_H = \frac{12}{1} = 12$$

$$n_N = \frac{6}{14} = 0,43$$

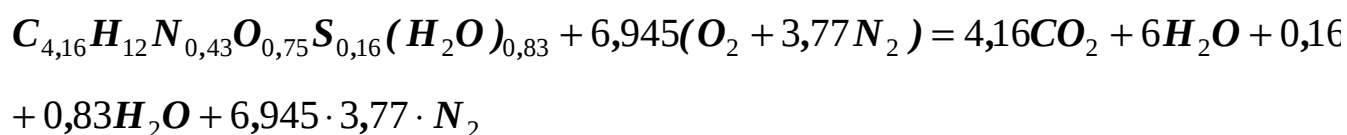
$$n_O = \frac{12}{16} = 0,75$$

$$n_S = \frac{5}{32} = 0,156$$

$$n_{H_2O} = \frac{15}{18} = 0,83$$

Тогда брутто-формула $C_{4,16}H_{12}N_{0,43}O_{0,75}S_{0,16}(H_2O)_{0,83}$

Брутто реакция:



необходимое количество кислорода: $4,16 \cdot O_2 + 3O_2 + 0,16O_2 - \frac{0,75}{2}O_2 = 6,945 \cdot O_2$

При известном составе горючего вещества тепловой эффект определяется по формуле Менделеева:

$$Q = 339,4C + 1257H - 108,9(O - S + N) - 25,1(9H + W) \text{ кДж / кг}$$

W-процент влаги.

Для рассматриваемого примера

$$Q = 339,4 \cdot 50 + 1257 \cdot 12 - 108,9(12 - 5 + 6) - 25,1(9 \cdot 12 + 15) = 27551 \text{ кДж / кг}$$

Так как было принято, что M=100, то есть в одном моле 0,1 кг, то

$$Q = 2755,1 \text{ кДж/моль} = 659,1 \text{ ккал/моль}$$

Температура продуктов сгорания определяется из условия:

$$Q = \sum n_j \Delta H_j(T) \Big|_{T_0}^T$$

Вопросы для домашней работы.

1. На основании условия .ч то при $P=\text{const}$ $\Delta H=0$ получить формулу для выражения теплового эффекта, если $T_0 = T_c$, фазовые переходы отсутствуют.
2. Используя реакцию водяного пара , определить температуру и состав продуктов сгорания $C_2H_2 + \text{воздух}$ $\alpha = 0,9$.
3. Используя реакцию водяного пара определить температуру и состав продукта сгорания $CH_4 + \text{воздух}$ $\alpha = 9$.
4. Определить температуру и равновесный состав реакции распада озона :
 $O_3 \rightarrow XO_2 + YO$. Начальное давление $P_0 = 0,01$ атм
5. Принимая , что испарения происходят при $P=\text{const}$ определить теплоту испарения вещества при $T \neq T_c$ если считать , что известно $\Delta H_{\text{исп}}$ при T_c
 Указание : рассмотреть испарение как химическую реакцию.
6. определить замороженную температуру и замороженный состав продуктов сгорания для случая рассмотренного в пункте 4: C-50% , H-12%, N-6%, O-12%, S-5% ;
 $(H_2O=W-15\%) : \alpha = 0,8$
7. Для предыдущего примера оценить содержания H_2 и H в равных продуктах.