

I Экзотермические реакции и тепловой эффект.

Состав и температура.Замороженных продуктов сгорания.

Химические реакции, сопровождающие горение и взрыв, характеризуются тем, что суммарная энергия образовавшихся в результате реакции новых химических связей молекул продуктов реакции больше суммарной энергии связей молекул реагентов, то есть образуются более устойчивые молекулы. Такие реакции являются экзотермическими и тепловой эффект (тепло выделяется) реакции можно оценить так:

$$Q = \sum_j^* n_j E_j + \sum_j^* n_j^* R_j^* - \sum_i^* n_i E_i - \sum_i^* n_i^* R_i^* \quad (1)$$

Здесь n_j - число связей j типа молекул продуктов реакции, претерпевающих изменения в химической реакции. E_j - энергия этой связи, R_j^* - резонансная энергия резонирующих связей, n_j^* - число резонирующих связей. Индекс i - означает, что соответствующие величины относятся к реагентам. Определение теплового эффекта реакции с помощью энергий связей обладает существенным недостатком, заключающимся в том, что энергия связей, например С-Н зависит от её местоположения в молекуле. Учесть это обстоятельство в каждой молекуле невозможно, поэтому таблицы содержат некоторое среднее значение энергии данной связи (1).

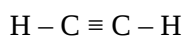
Указанный недостаток преодолевается следующим образом. Все химические вещества состоят из известных химических элементов, которые в зависимости от внешних условий (температура, давление) имеют разные модификации.

Для обеспечения общей точки отсчета состояние всех элементов берется при стандартных условиях ($T_c=298,15$ К, $P=1$ атм.) в этом состоянии элементы являются простыми веществами. Далее рассматриваются реакции образования различных химических веществ из простых веществ при стандартных условиях, т.е. и реагент (простые вещества) и продукты (рассматриваемые вещества) берутся при стандартных условиях.

Далее определяется тепловой эффект этих реакций, который определяет стандартную теплоту образования из простых веществ. Из элементов очевидно, что теплота образования самих простых веществ равна 0.

Большинство теплот образования имеют отрицательное значение, то есть, чтобы сохранить условия стандартными (изотермическими) тепло из системы отводится. Это значит, что большинство веществ более устойчивы, чем простые вещества. Например, тепло образования CH_4 $H_o^c = -17,895$ ккал/моль, CO_2 $H_o^c = -94,054$ ккал/моль.

Однако, имеются такие вещества: ацетилен, этилен, ОН и т.д., которые имеют положительную теплоту образования из простых веществ, то есть на их образование необходимо затратить энергию, а это значит, что эти вещества менее устойчивы чем исходные простые вещества и могут распадаться при начальном иницировании. Необходимо отметить, что сама молекула ацетилена, например, устойчива, т.к. устойчивы все её связи:



Однако при распаде этих связей могут образоваться новые более устойчивые системы.

Простые вещества в основном – для газов это молекулы: H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 ..., углерод - в виде графита и т.д. Стандартные теплоты образования из простых веществ кратко даны в приложении 2.

Так как продукты реакции и реагенты образованы из одних и тех же простых веществ и их количество одинаково, то тепловой эффект реакции выражается через стандартные теплоты образования следующим образом:

$$Q_p = - \left[\sum n_j \Delta H_{fj}^0 - \sum n_i \Delta H_{fi}^0 \right] \quad (2)$$

n_j - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции, ΔH_{fi}^0 - стандартные теплоты образования продуктов реакции, индекс i означает, что величины относятся к реагентам. Знак – перед выражением (2) поставлен для того, чтобы сделать тепловой эффект положительным. Это тепловой эффект является тепловым эффектом при стандартных условиях, т.к. и реагенты и продукты реакции берутся при стандартных условиях.

Для определения теплового эффекта реакции, а затем и температуры продуктов сгорания необходимо знать состав продуктов сгорания. Состав продуктов сгорания определяется по следующим правилам:

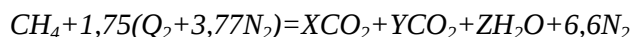
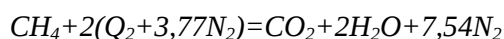
1. Если в горючей смеси кислорода достаточно до полного окисления углерода до CO_2 и водорода до H_2O , то в продуктах сгорания содержатся CO_2 , H_2O . Кислород остается в продуктах сгорания, если имеется избыток воздуха, то есть воздуха больше чем необходимо для полного окисления.

2. Если воздуха не хватает до полного окисления C и H , то состав продуктов сгорания формируется следующим образом:

1. Сначала окисляется весь углерод до CO .
2. Оставшийся кислород расходуется на окисление водорода до H_2O .
3. Остаток кислорода, если он есть идет на окисление - CO до CO_2 .

Химические элементы при реакциях сохраняются.

Пример.



В последнем случае реализуется вариант, когда не весь углерод окисляется до CO_2 , часть остается в составе CO .

Коэффициенты X и Y определяются из сохранения элементов C и O .

Z – из сохранения H .

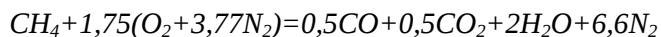
Сохранение углерода:

$$C: 1 = X + Y;$$

Сохранение кислорода:

$$O: 3,5 = X + 2Y + 2; Y=0,5; X=0,5.$$

Таким образом, конечный состав



При определении температуры продуктов сгорания будем различать два предельных случая:

- 1) Горение происходит при постоянном давлении $P = const$
- 2) Горение происходит при постоянном объеме $V = const$.

Случай $V=const$. Если экзотермическая реакция протекает в условиях, когда объем системы в процессе реакции не изменяется.

Согласно первому закону термодинамики при $V = const$, когда работа не системой; не над системой не совершается, имеет место:

$$dE = dQ$$

то есть изменения энергии равно количеству тепла, подведенному к системе. При подводе тепла энергия системы увеличивается. В случае горения без подвода тепла к системе извне т.е. при условии $dQ=0$, и при условии, что потоки в системе отсутствуют или они такие, что кинетической энергией системы можно пренебречь, вывод о сохранении энергии в системе можно применить только к внутренней энергии, и утверждать: внутренняя энергия системы сохраняется! Однако, в данном случае при сохранении полной внутренней энергии, происходит её перераспределение между внутренней энергией химических связей и внутренней энергией теплового движения, то есть одна часть внутренней энергии (химической) переходит в тепловую часть внутренней энергии. Можно записать:

$$dE = dE_1 + dE_2 = 0; \text{ или } dE_1 = -dE_2.$$

Где dE_1 изменение химической части внутренней энергии, dE_2 - изменение тепловой части внутренней энергии. Для тепловой части внутренней энергии справедливо соотношение

$$dE_2 = C_v(T) dT$$

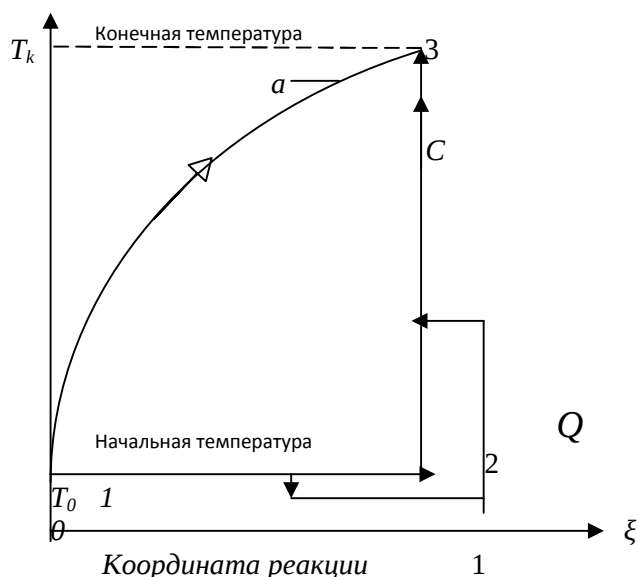


Рис. 1

где $C_v(T)$ - теплоемкость системы при постоянном объеме.

Так температура в системе в процессе горения повышается по мере выгорания, то изменение температуры с изменением координаты реакции будет происходить плавно (рис 1-а)

Координата реакции соответствует доле выгорания. Для исходной смеси $\xi = 0$, для продуктов сгорания, когда реакция завершена $\xi = 1$.

Так как энергия величина экстенсивная то изменение тепловой её части для всей системы состоит из изменения тепловой части её отдельных частей, то есть

$$\Delta E(T) = E_{(T)} - E_{(T_0)} = \int_{T_0}^{T(\xi)} (1 - \xi) C_{Vi(T)} V_i d\xi + \int_{T_0}^{T(\xi)} \xi C_{Vj(T)} V_j d\xi \quad (3)$$

Интегрирование по пути реакции вдоль линии “а” – которая соответствует изменению глубины затруднительно. Для определения температуры продуктов сгорания полезно! вспомнить, что внутренняя энергия является функцией состояния и что её изменения не зависят от пути, по которому происходит изменение системы, главное что совпадает конечное и начальное состояния. Поэтому, если заменить переход системы из начального состояния 1(реагенты и T_0) в конечное 3 (продукты и T_k) происходящий в действительности вдоль линии “а” (1-3) заменить двумя переходами вдоль линий “b”(1-2) и “с”(2-3), то конечное состояние системы не изменится, если соблюдать условие не подведения тепла к системе.

Линия “а” характеризующая реальный процесс соответствует повышению температуры по мере глубины протекания реакции (глубины выгорания), при этом тепло к системе не подводится.

Линия “в” (1-2) соответствует протеканию химической реакции при начальной температуре T_0 и конечные продукты также имеют температуру T_0 (точка 2 $\xi=1$, $T=T_0$). Однако, чтобы сохранить условия изотермическими необходимо от системы отвести тепло равное тепловому эффекту химической реакции при условиях $T=T_0$, $V = \text{const}$.

Затем после перехода системы в состояние (2) в неё подводится это же количество тепла и при условии $V = \text{const}$ в результате в системе поднимается температура и система переходит в состояние 3 по линии С (2-3).

Из 1-го закона термодинамики следует, что при адиабатических условиях полная энергия системы при $V = \text{const}$ сохраняется. Если за начало отсчета энергии принять стандартные условия и состояние покоя, то

$$\sum_i n_i : \int_{T_{CT}}^{T_{oi}} C_{vi} dT + \sum n_i \Delta E_{ci}^0 = \sum n_i \int_{T_{CT}}^{T^B} C_{vi} dT \quad (4)$$

Если начальная температура у реагентов одинакова, то можно ввести понятие теплового эффекта . В выражении (4) не учтена кинетическая энергия.

Тепловой эффект Q_v , T_0 при постоянном объеме и постоянной температуре будет определен позже через тепловой эффект при постоянном давлении и температуре.

Случай $P = \text{const}$. При условии сохранения давления и пренебрежении кинетической энергией удобно ввести функцию состояния называемую энтальпией или теплосодержанием “H”.

$$H = E + PV;$$

При условии $P = \text{const}$

$$dH = dE + PdV$$

Или для конечных изменений

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V.$$

Все рассуждения, проведенные для внутренней энергии для случая $V = \text{const}$, автоматически переносятся на энтальпию при условии $P = \text{const}$, то в этом случае справедливо утверждение: изменение температурной части энтальпии продуктов сгорания при изменении их температуры от T_0 до T равно тепловому эффекту реакции при условии $Q_p = Q_{pT_0}$.

$$Q_{p,T_0} = \Delta H_{(T)\Sigma_j} = (H_{(T)} - H_{(T_0)})_{\Sigma_j} = \sum n_j \Delta H_j = \sum n_j (H_{j(T)} - H_{j(T_0)}) = n_j \int_{T_0}^T C_{pj}(T) dT \quad (5)$$

Изменение тепловой части в энтальпии для различных веществ в зависимости от температуры $H_j(T)$ подсчитаны и сведены в таблицу см. Приложение 5.

Также при определении температуры продуктов сгорания можно пользоваться теплоемкостями.

$C_{pj}(T)$ – теплоемкость при постоянном давлении j -го вещества. C_{pj} растет с температурой и обычно эта зависимость выражается

$$C_{pj}(T) = a_j + bT_j \quad (a_j, b_j - \text{в приложении})$$

Связь между молярными теплоемкостями C_{pj} и C_{vj} определяется соотношением Майэра

$$C_{pj} - C_{vj} = R.$$

R -универсальная газовая постоянная. $R = 8,314 \text{ Дж/моль}^\circ = 1,987 \text{ Кал/моль}^\circ$

Если начальная температура равна стандартной температуре, то тепловой эффект для случая $P = \text{const}$ можно определять через стандартные теплоты образования по выражению (2).

$$Q_{p,T_c} = - \left(\sum_j n_j \Delta H_{jc}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{ci}^0 \right) \quad (2)$$

Стандартные теплоты образования индивидуальных веществ из простых, даны в приложениях таблица .

Таблицы стандартных внутренних энергий образования индивидуальных веществ из простых обычно отсутствуют, поэтому для определения Q_{vT_c} поступим следующим образом:

$$\Delta H_{T_c} = \Delta E_{T_c} + P \Delta V \quad (6)$$

Выражение есть связь между изменением энтальпии и внутренней энергии в процессе химической реакции при стандартной температуре. При этом

$$-\Delta H_{T_c} = Q_{p,T_c} - \text{тепловой эффект при } T = T_c \text{ и } P = \text{const}$$

$$-\Delta E_c = Q_{v,T_c} - \text{тепловой эффект при } T = T_c \text{ и } V = \text{const}$$

При $T = T_c$ и $P = \text{const}$ изменение V происходит за счет изменения числа частиц в результате реакции: $\Delta V = \Delta n R T_c$. Следовательно:

$$Q_{p,T_c} = Q_{v,T_c} - \Delta n R T_c \quad (7)$$

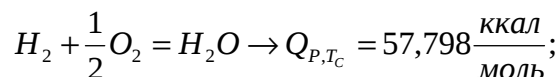
$$\Delta n = \sum_j n_j - \sum_i n_i$$

Где Δn - изменение числа молей в результате реакции.

Если $\Delta n < 0$ уменьшение числа частиц, то

$$Q_{P,T_C} > Q_{V,T_C}$$

Пример: Сравнить Q_{P,T_C} и Q_{V,T_C} для реакции горения водорода в кислороде:



$$\Delta n = 1 - \frac{3}{2} = -\frac{1}{2};$$

$$Q_{V,T_C} = Q_{P,T_C} + \Delta n R T_C = 57,798 - \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot \frac{289}{1000} = 57,5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}};$$

$$\frac{\Delta Q_{P,V}}{Q_{P,T_C}} * 100\% = \frac{57,798 - 57,5}{57,798} * 100 \approx 0,5\%$$

Отличие Q_{P,T_C} и Q_{V,T_C} - составляет примерно 0,5% от Q_{P,T_C} поэтому при определении температуры продуктов сгорания при $V = \text{const}$ часто тепловой эффект берут Q_{P,T_C} соответствующий процессу $P = \text{const}$. Допускаемая ошибка в тепловом эффекте составляет меньше 1%! Однако, если требуется большая точность необходимо учитывать изменение количества частиц в результате реакции. При $\Delta n < 0$; $Q_{P,T_C} < Q_{V,T_C}$. Учет изменения агрегатного состояния и отличия начальной температуры от стандартной.

Если в процессе горения в системе происходят изменения агрегатного состояния некоторых компонентов это необходимо учитывать при определении теплового эффекта. Важно отметить, что определение опирается на условие – $N_{\text{продуктов}} = N_{\text{реагентов}}$.

Например, при горении паров (при взрыве) этилового спирта, теплота образования спирта берется равной $\Delta H^{\circ}_0 = -56,24$ ккал/моль. При горении спирта необходимо учитывать, то обстоятельство, что для испарения спирта необходимо затратить энергию $\Delta H_{\text{исп}} = 10,116$ ккал/моль; И так как тепло на испарение затрачивается, то есть энтальпию образования жидкости меньше то $\Delta H^{\circ}_{\text{ож}} = -66,356$ ккал/моль; В результате эффективный тепловой эффект уменьшится на 10,116 ккал/моль;

Если исходные реагенты имеют различные начальные температуры T_{0i} , то понятие теплового эффекта, как количество тепла необходимое для нагревания системы от начальной температуры T_0 (но ее нет для всей системы) до конечной температуры T_B продуктов, ввести затруднительно. В этом случае используется напрямую 1-ый закон термодинамики, который для условий $P = \text{const}$ превращается в утверждение:

$$\sum n_i H_i = \sum n_j H_j$$

При условии, если за начало отсчета принята полная энтальпия простых веществ (стандартных элементов), которая при нулевой кинетической энергии равна нулю, последнее равенство запишется как:

$$\sum n_i \int_{T_{CT}}^{T_{oi}} C_{pi} dT + \sum n_i \Delta H_{ci}^0$$

В левой части последнего выражения в случае необходимости следует учитывать возможные фазовые переходы. Если при изменении температуры от T_{oi} до T_{CT} происходит фазовый переход при температуре $T_{\phi i}$

$$n_i \int_{T_{CT}}^{T_{oi}} C_{pi} dT = \int_{T_{CT}}^{T_{\phi i}} C_{pi1}(T) dT + n_i \Delta H_{\phi i}^2 + \int_{T_{\phi i}}^{T_{oi}} C_{pi2} dT$$

В результате температура продуктов сгорания определяется из выражения:

$$\sum_j n_j \int_{T_{CT}}^{T_B} C_{pj} dT = \sum_i n_i \Delta H_{ci}^0 - \sum_j n_j \Delta H_{cj}^0 + \sum_i n_i \Delta H_{i\phi}^2 + \sum_i n_i \int_{T_{CT}}^{T_{\phi i}} C_{pi1} dT + \sum_i n_i \int_{T_{\phi i}}^{T_{oi}} C_{pi2} dT$$

Здесь C_{pi1} - теплоемкость 1-ой фазы i-го реагента

C_{pi2} - теплоемкость 2-ой фазы i – го реагента:

Если $T_{CT} > T_{oi}$, то обычно вторая фаза жидкость, а 1-ая пар

$T_{\phi i}$ - в данном случае есть температура кипения, а $\Delta H_{i\phi}^2$ - теплота.

Фазового перехода от фазы 1 к фазе 2. При $T_{CT} < T_{oi}$ фазы меняются номерами: 1-ая фаза жидкость, 2-ая – пар. В первом случае при $T_{CT} > T_{oi}$ фазовый переход это конденсация и

$\Delta H_{i\phi}^2 > 0$; во втором случае при $T_{CT} < T_{oi}$ фазовый переход это кипение и $\Delta H_{i\phi}^2 < 0$

В случае, когда начальная температура общая для всех реагентов то можно ввести понятие теплового эффекта

$$Q_p = \sum_j n_j \int_{T_o}^{T_B} C_{pj} dT = - \left(\sum_j n_j \Delta H_{cj}^0 - \sum_i n_i \Delta H_{ci}^0 \right) + \sum_i n_i \int_{T_{CT}}^{T_o} C_{pi} dT + \sum_j n_j \int_{T_{CT}}^{T_o} C_{pj} dT$$

При $T_o = T_{CT}$ получается знакомое выражение (2).

В случае, когда теплота образования индивидуального вещества неизвестна или когда горючее вещество не является индивидуальным веществом (Торф, резина и т.д.) используются различные эмпирические соотношения, например формула Менделеева

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

Для большинства расчетов величину Q выраженную в кДж/кг необходимо будет переводить в кал/моль.

$$Q \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = Q \frac{\text{кДж}}{\text{Кг}} * \frac{1000 * \mu}{4,2 * 1000} = \frac{M}{4,2} Q \frac{\text{кДж}}{\text{Кг}}$$

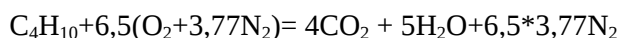
Где C,H,O,S,W,N – процентное содержание, M – приведенный молекулярный вес вещества.

Определение температуры и состава продуктов сгорания при горении индивидуальных веществ.

Пример 1. Определить температуру и состав продуктов сгорания при горении Н-бутана в атмосфере воздуха для случая избытка воздуха $\alpha = 1, \alpha = 2, \alpha = 0,8$

Условия стандартные.

Случай $\alpha=1$ (стехиометрический состав),



Энтальпию образования при стандартных условиях

$$C_4H_{10} - \Delta H_c^0 = -29,81 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \quad CO_2 - \Delta H_c^0 = -94,054 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} \quad H_2O - \Delta H_c^0 = -57,798 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Тепловой эффект реакции:

$$Q = -(\sum n_j \Delta H_{\dot{N}j}^0 - \sum n_i \Delta H_{Ci}^0) = -[4 * (-94,054) + 5(-57,798) - (-29,81)] = 635,369 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

j - продукты, i - реагенты, n - количество молей

Тепловой эффект затрачивается на нагрев продуктов сгорания: $Q = \sum n_j \int_{T_c}^T C_{pj} dT$

C_{pj} -теплоемкость при постоянном давлении зависит от температуры по соотношению:

$$C_{pj} = a_j + b_j T;$$

CO_2	H_2O	N_2
$a=10,55, \quad b=2,16*10^{-3};$	$a=7,2 \quad b=2,7*10^{-3};$	$a=6,66 \quad b=1,02*10^{-3}$

$$Q = 635396 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} = (4*10,55 + 5*7,2 + 24,505*6,66)(T - T_{cm}) + (4*2,16 + 5*2,7 + 24,505*1,02)10^{-3} \left(\frac{T^2 - T_{cm}^2}{2} \right)$$

$T_{cr} = 298^0 K$

$$635396 = 241,4 \cdot T - 70731,17 + \frac{47,135}{2} \cdot T^2 \cdot 10^{-3} - 2092,893;$$

$$0,0235675T^2 + 241,4T - 708220 = 0$$

$$T = \frac{-241,1 + \sqrt{58129,21 + 4 \cdot 0,0235675 \cdot 708220}}{2 \cdot 0,0235675} = 2382,56^\circ \text{ K}$$

Ответ: Состав $\left(X_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{\sum n_i} \right) = 4/33,505 = 0,1194$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{33,505} = 0,1492; \quad X_{\text{N}_2} = \frac{24,505}{33,505} = 0,7314$$

$$\sum X_j = 1$$

$$T = 2382,56^\circ \text{ K}$$

Средняя молярная теплоемкости продуктов сгорания:

$$\bar{N}_{pj} = \frac{Q}{\Delta T \sum n_j} = \frac{635396}{(2382,56 - 298,15) 33,505} = 9,098 \approx 9,1 \frac{\text{ккал}}{\text{моль} \cdot ^\circ \text{K}}$$

$$C_{pj} = 4,58R$$

$$\text{Средняя молярная теплоемкость } C_{vj} = C_{pj} - R = 3,58 R = 7,11 \text{ кал/моль};$$

Случай $\alpha = 2$.

В этом случае брутто-реакция имеет вид:



Тепловой эффект реакции в перерасчете на 1 моль тот же самый, что и для $\alpha = 1$, т.к. в реакцию вступает 1 моль C_4H_{10} и он сгорает полностью до конца. Однако в продуктах сгорания добавится азота 24,505 моля и 6,5 молей O_2 $Q = 635,396 \text{ ккал/моль}$.

Определять температуру продуктов сгорания будем используя таблицы теплосодержаний.

Так как смесь сильно разбавленная, то температура продуктов сгорания должна быть не высокой около предельно низкой температуры T примерно 1500° K .

Первый шаг: принимаем температуру продуктов сгорания $T_1 = 1600^\circ \text{ K}$.

Тогда изменение тепловой части энтальпии при повышении температуры от $T_c = 298^\circ \text{ K}$ до $T = 1600$ следующее

$$\begin{array}{l} T_1 = 1600 \\ \text{CO}_2: 4\Delta H_{\text{CO}_2}(T) = 4(18389 - 2239) = 64600 \\ 5\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 5(15050 - 2368) = 63410 \\ \text{O}_2: 6,5\Delta H_{\text{O}_2}(T) = 6,5(12658 - 2975) = 68809 \\ \text{N}_2: 49,1\Delta H_{\text{N}_2}(T) = 49,1(12088 - 2072) = 491786 \end{array}$$

$$\sum n_j \Delta H_j = 686605 > Q$$

$$\begin{array}{l} T_2 = 1400 \\ 4(15596 - 2239) = 53428 \\ 5(12789 - 2368) = 52105 \\ 6,5(10910 - 2075) = 57427,5 \\ 49,1(10422 - 2072) = 409985 \end{array} \quad \text{H}_2\text{O:}$$

$$\sum n_j \Delta H_j = 572946 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Т.К, $\sum n_j \Delta H_j > Q$ то следует взять температуру ниже $T_2=1400$

Температура продуктов сгорания определяется в данном случае линейной интерполяцией

$$T=1400+((1600-1400)/(686605-572946))*(635396-572946)=1509,7^0K.$$

Средняя молярная теплоемкость C_{pj}

$$\bar{N}_{\delta j} = \frac{Q}{\Delta T \sum n_j} = \frac{635396}{(1509,7 - 298) * 64,6} = 8,18 \frac{êàë}{ì î ëü * K} = 4,085R$$

$$\bar{C}_{vj} = 4,085R - R = 3,085R$$

Случай $\alpha=0,8$.

Этот случай характеризуется тем, что кислорода не хватает до полного окисления углерода и в составе продуктов сгорания будет присутствовать окись углерода:



Сохранение элементов:

$$C : 4 = X + Y$$

$$H : 10 = 2Z + \eta$$

$$O : 2 * 0,8 * 6,5 = 10,4 = 2X + Y + Z;$$

$$1 \text{ шаг} - \text{Весь углерод окисляется до CO: } Y_1 = 4$$

$$2 \text{ шаг} - \text{окисляется водород до воды: } Z_1 = 5$$

$$3 \text{ шаг} - \text{затрата и остаток кислорода: } O : Y_1 + Z_1 = 9 - 4,5O_2.$$

4 шаг – так как на окисление до CO и H₂O расходуется 9 атомов кислорода, а в системе имеется 10,4 атома, то остаток кислорода идет на окисление CO до CO₂. В результате имеем $\eta=0$; $Z=5$.

5 шаг – Из сохранения C и O получаем:

$$4 = X + Y$$

$$10,4 = 2X + Y + Z \quad Z=5; \quad \longrightarrow \quad 10,4 - 5 = 5,4$$

$$\begin{array}{r} 5,4 = 2X + Y \\ - \quad 4 = X + Y \\ \hline X = 1,4 \rightarrow Y = 2,6 \end{array}$$

В результате: $C_4H_{10} + 5,2(O_2 + 3,77N_2) = 1,4CO_2 + 2,6CO + 5H_2O + 19,604N_2$

Тепловой эффект

$$\begin{aligned} Q_p &= -[1,4\Delta H_{CO_2}^0 + 2,6\Delta H_{CO}^0 + 5\Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{C_4H_{10}}^0] = \\ &= -[1,4(-94,054) + 2,6(-26,42) + 5(-57,798) - (-29,81)] = 459,55 \frac{кКал}{моль} \end{aligned}$$

1) Оценим температуру продуктов сгорания, используя среднюю молекулярную теплоемкость $C_p = (9,08 + 8,18) \cdot 2 = 8,6$ кал/моль.

$$T = T_0 + \frac{Q}{C_p \sum n_j} = 298 + \frac{459,550}{8,6 \cdot 28,604} \approx 298 + 1868 \approx 2170 K$$

2) Принимаем начальную температуру продуктов $T_0 = 2200^0$ К.

T=2200K	T=2400K
CO ₂ : $\Delta H_{(T)} = 1,4(26991 - 2239) = 34652,8$	CO ₂ : $\Delta H_{(T)} = 1,4(24093 - 2239) = 30595,6$
CO: $\Delta H_{(T)} = 2,6(84137 - 66764) = 45169,8$	O ₂ : $\Delta H_{(T)} = 2,6(82398 - 66764) = 40648,4$
H ₂ O: $\Delta H_{(T)} = 5(22347 - 2368) = 99895$	H ₂ O: $\Delta H_{(T)} = 5(19843 - 2368) = 87375$
N ₂ : $\Delta H_{(T)} = 19,604(17217 - 2072) = 296902,6$	N ₂ : $\Delta H_{(T)} = 19,604(15490 - 2072) = 263046,5$

$$\sum \Delta H_{(T)} = 476620,2 > Q_p$$

$$\sum \Delta H_{(T)} = 421665,5$$

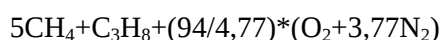
$$T = 2000 + \frac{200(459550 - 421665)}{476620,2 - 42165} = 2137,9 K$$

$$\bar{C}_{p,j} = \frac{Q}{\Delta T \sum n_j} = 8,732 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\bar{C}_v = \bar{C}_p - R = 8,732 - 2 \approx 6,732 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

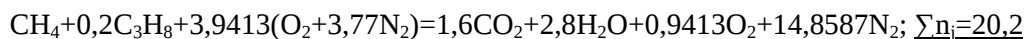
Пример 2. Определить температуру и состав продуктов сгорания при горении смеси газов: CH₄ – 5%, C₃H₈ – 1%, воздух – 94%. Проценты объемные.

Запишем уравнение реакции



Стехиометрический коэффициент перед с воздухом $94/4,77$ получен из условия, что в скобках (O₂ + 3,77 N₂) указаны 4, 77 молей, и чтобы сохранить объемное соотношение заданное в условии необходимо 94 разделить на 4,77.

Расчет ведём на 1 моль CH₄.



Тепловой эффект:

$$Q_p = -[1,6\Delta H_{\text{CO}_2}^c + 2,8\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^c - \Delta H_{\text{CH}_4}^c - \Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}^c] =$$

$$= -[1,6(-94,054) + 2,8(-57,798) - (-17,895) - 0,2(-24,82)] = 289,462 \frac{\text{кКал}}{\text{моль}} = 289462 \text{ Кал}$$

T=2200K

T=2400K

$$\text{CO}_2: \Delta H_{(T)} = 1,6(26991 - 2239) = 39603,2$$

$$\text{CO}_2: \Delta H_{(T)} = 1,6(24093 - 2239) = 34966,4$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{(T)} = 2,8(22347 - 2368) = 55941,2$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{(T)} = 2,8(19843 - 2368) = 48930$$

$$\text{O}_2: \Delta H_{(T)} = 0,9413(18041 - 2075) = 15098,8$$

$$\text{O}_2: \Delta H_{(T)} = 0,9413(16223 - 075) = 13317,5$$

$$\text{N}_2: \Delta H_{(T)} = 14,8587(17217 - 2072) = 426626,5$$

$$\text{N}_2: \Delta H_{(T)} = 14,8587(154902072) = 199374,04$$

$$\sum \Delta H_{(T)} = 335678,23 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} > Q_p$$

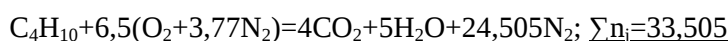
$$\sum \Delta H_{(T)} = 296462 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$T = 2000 - \frac{200(296462 - 289462)}{335678,23 - 296462} = 1964,3\text{K}$$

$$\bar{C}_p = \frac{289462}{(1964,3 - 298)20,2} = 8,6 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\bar{C}_v = 8,6 - 2 \approx 6,6 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

Пример 3. Определить температуру и состав продуктов сгорания для стехиометрической смеси бутан-воздух при условиях $V = \text{const}$.



Изменение количества молей в результате реакции

$$\Delta n = \sum n_j - \sum n_i = 33,505 - 32,005 = 1,5 \text{ моль}$$

Так как происходит увеличение числа частиц в результате реакции, то тепловой эффект

$$Q_v - Q_p = \Delta n R T_{\text{CT}}. \text{ Таким образом } Q_v = Q_p + 1,5 * R * 298 = 635396 + 1,5 * 2 * 298 = 636290 \text{ кал/моль}$$

Q_p взято из примера №1. Для определения теплоемкости C_v используется соотношение Майера $C_v = C_p - R$; $R = 2 \text{ кал/моль}$.

Воспользовавшись данными для зависимости $C_{pi}(T)$ получим:

$$C_{v\text{CO}_2} = 8,55 + 2,16 * 10^{-3} T$$

$$C_{v\text{H}_2\text{O}} = 5,22 + 2,7 * 10^{-3} T$$

$$C_{v\text{N}_2} = 4,66 + 1,02 * 10^{-3} T$$

$$Q_v = \int_{T_{\text{CT}}}^T \sum C_{v_j(T)} dT = (4 * 8,55 + 5 * 5,2 + 24,505 * 4,66)(T - T_0) +$$

$$+ (4 * 2,16 + 5 * 2,7 + 24,505 * 1,02) * \frac{10^{-3}}{2} (T^2 - T_0^2)$$

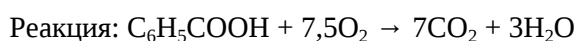
$$636290 = 174,3933T - 51969,2 + 0,02356755T^2 - 2092,89271$$

$$0,02356755T^2 + 174,3933T - 690352,093 = 0$$

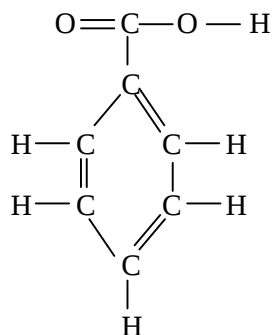
$$T = \frac{-174,3933 + \sqrt{(174,39)^2 + 4 * 0,02356755 * 690352,093}}{2 * 0,02356755} = 2856,16\text{K}$$

$$\bar{C}_{vi} = \frac{636290}{(2856 - 298)33,505} = 7,42$$

Пример 4. Определить теплоту сгорания бензойной кислоты по энергиям связей.



Структурная формула бензойной кислоты:



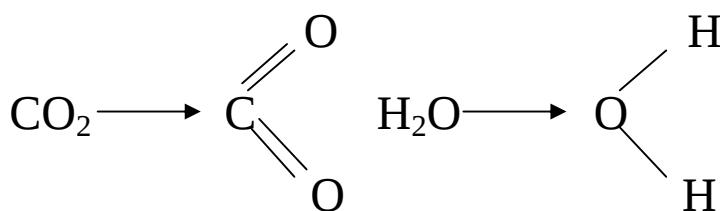
1) Химические связи реагентов, участвующих в реакции (бензойная кислота и кислород). Если горения в воздухе, то азот брать не нужно, т.к. его связи в химической реакции не участвуют.

$4(\text{C}-\text{C}) + 3(\text{C}=\text{C}) + 5(\text{C}-\text{H}) + 1(\text{C}=\text{O}) + 1(\text{C}-\text{O}) + 1(\text{O}-\text{H}) + 7,5(\text{O}=\text{O}) + 1(\text{C}_6\text{H}_6 - \text{резонансная}) + 1(-\text{COOH} \text{ резонансная})$

Подставляя численные значения энергий получаем:

$$342 + 429 + 490,5 + 167 + 86 + 109 + 891,45 + 48,9 + 28 = 2591,9 \text{ ккал}$$

2) Химические связи продуктов реакции и их энергии:



$$14(\text{C}=\text{O}) + 6(\text{O}-\text{H}) + 7(\text{CO}_2 \text{ резонансных}) = 2338 + 654 + 231 = 3223 \text{ ккал.}$$

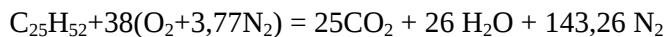
Таким образом, теплота сгорания бензойной кислоты $2591,9 - 3223 = -631,1 \text{ ккал/моль}$.

Тепловой эффект $Q = -(-631,1) = 631,1 \text{ ккал/моль}$.

Пример 5. Определить температуру и состав продуктов сгорания при горении мазута $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, $T_{\text{кип}} = 380^\circ\text{C}$, теплота испарения при температуре кипения $H_{\text{исп}} = 12 \text{ ккал/моль}$, начальная температура мазута $t_0 = 80^\circ\text{C}$, начальная температура воздуха $t = -25^\circ\text{C}$, стандартная теплота образования паров мазута $H_0 = -125 \text{ ккал/моль}$;

Теплоемкость воздуха $C_p = 7,1 \text{ ккал/моль}^\circ$ жидкого мазута $C_p = 0,603 \text{ ккал/гр.}^\circ$;

1. Приведем систему к стандартным условиям с учетом тепловых затрат



Тепло затраченное на подогрев воздуха от -25°C до 25°C .

$$Q_1 = n_{\text{в}} \cdot C_{p\text{в}} \cdot \Delta T = 38 \cdot 4,77 \cdot 7,1 \cdot 50 = 64422 \text{ кал (тепло подводится)}$$

Тепло отведенное при охлаждении мазута от $+80^\circ$ до 25°C .

$$Q_2 = C_{p\text{ж}} \cdot \Delta T \cdot \mu = 0,6 \cdot 352 \cdot 55 = 11616 \text{ кал}$$

Тепло испарения при 25°C

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{кип}} + (T_{\text{кип}} - T_{\text{ст}})(C_{p\text{ж}} - C_{p\text{п}}) = 12000 + (380 - 25)(0,603 - 0,57) \cdot 352 = 12000 + 4000 = 16 \text{ ккал/моль.}$$

Стандартная теплота образования жидкого мазута :

$$\Delta H_0^c = -125 - 16 = -141 \text{ ккал/моль.}$$

Тепловой эффект при стандартных условиях:

$$Q = -[25 \cdot (-94,054) + 26 \cdot (-57,798) - (-141)] = 3713,1 \text{ ккал/моль}$$

Тепловой эффект с учетом затрат на приведение к стандартным условиям:

$$Q_{\text{эф. реальный}} = Q - Q_1 - Q_2 = 3713,1 - 64,4 + 11,6 = 3660,3 \text{ ккал/моль} = 3,66 \cdot 10^6 \text{ кал/моль}$$

Принимаем

$$T_1 = 2200 \text{ K}$$

$$T_2 = 2400 \text{ K}$$

$$\text{CO}_2: \Delta H_{(T)} = 25(26991 - 2239) = 618800$$

$$25(29913 - 2239) = 691850$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{(T)} = 26(22347 - 2368) = 519454$$

$$26(24913 - 2368) = 586170$$

$$\text{N}_2: \Delta H_{(T)} = 143,26(17217 - 2072) = 2169673$$

$$143,26(18956 - 2072) = 2418802$$

$$\sum \Delta H_{(T)} = 3,3 \cdot 10^6 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$\sum \Delta H_{(T)} = 3696822 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$$

$$T = 2400 - \frac{200(3,697 - 3,66)}{3,697 - 3,3} = 2384 \text{ K}$$

$$C_p = \frac{3,66 \cdot 10^6}{194,26 \cdot 2086} = 9 \frac{\text{кал}}{\text{моль}} \approx 4,5R$$

Пример 6. Определить состав и температуру продуктов сгорания вещества состоящего из С-60%, Н-13%, О-8%, N-7%, влага – 12%. Избыток воздуха 20%

Берем 100% - вещества и считаем, что это один моль, тогда брутто-состав:

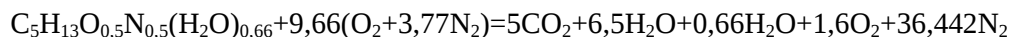
$$\text{C}-60/12=5; \text{H}-13/1=13; \text{O}-8/16=0,5; \text{N}-7/14 = 0,5, \text{H}_2\text{O}-12/18=0,66$$

Брутт-формула $\underline{\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,66}}$:

Реакция горения:



Так как избыток воздуха 1,2, то воздуха берется $8 \cdot 1,2 = 9,6$ и уравнение баланса имеет вид



Тепловой эффект по формуле Менделеева:

$$Q = 339,4\text{C} + 12,57\text{H} - 108,9 \cdot (\text{O} - \text{S} + \text{N}) - 25,1(9\text{H} + \text{W}) = 339,4 \cdot 60 + 1257 \cdot 13 - 108,9(8 + 7) - 25,1(9 \cdot 13 + 12) = 31833,6 \text{ кДж/кг.}$$

Так как мы рассчитываем на 1 моль $\mu = 100\text{г} = 0,1 \text{ кг}$. Следовательно тепловой эффект

$$Q_p = 0,1Q = 3183,4 \text{ кДж/моль} = 758 \text{ ккал/моль} = 758000 \text{ кал/моль.}$$

1) Задаемся $T = 1800$

$$T = 2000$$

$$Q_p \succ \sum \Delta H_{(T)} = 648966,5$$

$$Q_p \succ \sum \Delta H_{(T)} = 764006,5$$

$$\text{CO}_2: \Delta H_{(T)} = 5(21221 - 2239) = 94910$$

$$\text{CO}_2: \Delta H_{(T)} = 5(24093 - 2239) = 109270$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{(T)} = 7,16(17405 - 2368) = 107665$$

$$\text{H}_2\text{O}: \Delta H_{(T)} = 7,16(19843 - 2368) = 125121$$

$$\text{O}_2: \Delta H_{(T)} = 1,6(14428 - 2075) = 19765$$

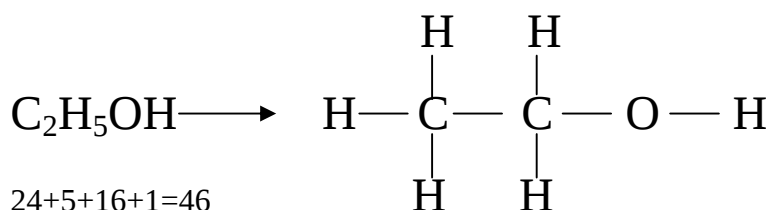
$$\text{O}_2: \Delta H_{(T)} = 1,6(16223 - 2075) = 22636,8$$

$$\text{N}_2: \Delta H_{(T)} = 36,442(13779 - 2072) = 426626,5$$

$$\text{N}_2: \Delta H_{(T)} = 36,442(15490 - 2072) = 488978,8$$

$$T = 2000 - \frac{200(764006,5 - 758000)}{764006,5 - 648966,5} = 1989,6 \text{ K}$$

Пример 7. Определить состав и тепловой эффект при сгорании 80% водного раствора $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Решить эту задачу с помощью формулы Менделеева и по энергиям связей.



Молекулярный вес раствора $\mu_p = 46/0,8 = 57,5$;

Масса воды на 1 моль спирта $57,5 - 46 = 11,5$

Состав по компонентам формулы Менделеева:

C- $(24/57,5) * 100 = 41,74 \%$; H- $((6*100)/57,5) = 10,43\%$; O- $((16*100)/57,5) = 27,83\%$; H_2O - 20%;

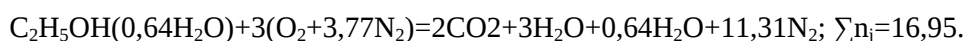
Тепловой эффект по формуле Менделеева:

$$Q = 339,4*41,74 + 1257*10,43 - 108,9*27,83 - 25,1(9*10,43 + 20) = 21388,24 \text{ кДж/кг.}$$

Переведем тепловой эффект в кал\моль. Моль = 57,5

$$Q = (21388,24*57,5)/(4,2*1000) = 292,8 \text{ ккал/моль};$$

Моль соответствует 46 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 11,5 г – H_2O



Состав $\text{CO}_2 - X = 2/16,95 = 0,1178$; $\text{H}_2\text{O} - 11/3*16,95 = 0,216$; $\text{N}_2 - 11,31 / 16,95 = 0,6662$;

Связи реагентов $5(\text{C}-\text{H}) + 1(\text{CO}) + 1(\text{OH}) + 3(\text{O}=\text{O}) = 490,5 + 86 + 109 + 354 = 1039,5$;

Связи продуктов $4(\text{C}=\text{O}) + 6(\text{OH}) + 2_{\text{расп}} \text{CO}_2 = 668 + 654 + 66 = 1388$;

$$Q = (1388 - 1039,5) - 2/3 \text{ H}_{\text{исп}} (\text{H}_2\text{O}) - \text{H}_{\text{исп}} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 348,5 - 2/3*10,5 - 10,12 = 331 \text{ ккал/моль.}$$

Тепловой эффект, вычисленный по энергии связей 331 больше 298 (по формуле Менделеева) на примерно 10 %.

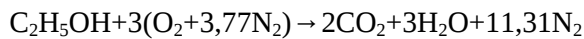
По теплоте образования.

$$Q = -\left[2\Delta H_{CO_2}^0 + 3\Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{C_5H_5OH_{ж}}^0\right] - \frac{2}{3}\Delta H_{испH_2O} =$$

$$= -\left[2(-94,054) + 3(-57,798) - (-66,356)\right] - \frac{2}{3}10,5 = 288,2 \frac{\text{кКал}}{\text{моль}}$$

Тепловой эффект, вычисленный по энергиям связей менее точен в данном случае.

Пример 8. Определить температуру и состав продуктов сгорания спирта C_2H_5OH , его 80% раствора с водой $T_0 = T_{ст}$.



$$\sum n_j = 16,31$$

Теплота сгорания

$$Q = 1370,68 \text{ кДж/моль} = 1370,68 \cdot 10^3 / 4,184 = 327600,4 \text{ кал/моль}$$

$$C_p(CO_2) = 10,55 + 2,66 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p(H_2O) = 7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_p(N_2) = 6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3} T$$

$$327600,4 = 2\left(10,55T + \frac{2,66 \cdot 10^{-3}}{2} T^2\right) \frac{T}{298} + 3\left(7,2T + \frac{2,7 \cdot 10^{-3}}{2} T^2\right) \frac{T}{298} + 11,31\left(6,66 + \frac{1,02 \cdot 10^{-3}}{2} T^2\right) \frac{T}{298} =$$

$$118,025T - 35171,33 + 11,978 \cdot 10^{-3} T^2 - 1063,7$$

$$T = \frac{-118,025 + \sqrt{118,025^2 + 4 \cdot 363835,43 \cdot 0,011978}}{2 \cdot 0,011978} = 2465,7^\circ K$$

Молярный состав раствора:

$$X_c = 80/46 : (80/46 + 20/18) = 0,61$$

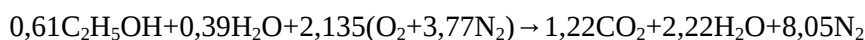
$$X_{H_2O} = 0,39$$

$$\text{Теплота раствора при } X_c = 0,61 \quad \Delta H_{61} = \Delta H_{60} + (\Delta H_{60} - \Delta H_{65})/5 = -322,98 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Теплота испарения воды } \Delta H_{исп.} = 10,522 \text{ кКал/моль}$$

Тепловой эффект:

$$Q = 0,61(327600,4 - 322,98 \cdot 1000/4,184) - 10552 \cdot 0,39 = 148632,6 \text{ кал/моль}$$



$$Q = \sum n_j \int_{T_c}^T C_{pj}(T) dT$$

$$\Delta H_{(T)CO_2} = 1,22 \int_{298}^T (10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3} T) dT = 12,87T + 1,318 \cdot 10^{-3} T^2 - 3952,26$$

$$\Delta H_{(T)N_2} = 8,05 \int_{298}^T (6,66 + 1,08 \cdot 10^{-3} T) dT = 53,6T + 4,1 \cdot 10^{-3} T^2 - 16009,26$$

$$\Delta H_{(T)H_2O} = 2,22 \int_{298}^T (7,2 + 2,7 \cdot 10^{-3} T) dT = 16T + 3 \cdot 10^{-3} T^2 - 5034,4$$

$$0,008419T^2 + 82,47T - 173628,5 = 0$$

$$T = \frac{-82,47 + \sqrt{82,47^2 + 4 \cdot 0,008418 \cdot 173628,5}}{2 \cdot 0,008418} = 1784,43^\circ K$$

Пример 9. Определить состав продуктов сгорания смеси состоящей из двух частей водорода и одной части окиси углерода и этой смеси находится в 1 м³ 200 грамм. То = 298 С.

Средний молекулярный вес горючей системы:

$$\frac{1}{3}(2H_2 + CO) \rightarrow \frac{2 \cdot 2 + 12 + 16}{3} = \frac{32}{3}$$

Количество молей горючего в 1 м³ смеси.

$$\nu = \frac{200 \cdot 2}{32} = 12.5$$

Объем занимаемый горючим при То = 298 К.

$$V_r = \nu \cdot 22.4 \cdot \frac{298}{273} = 305.6 \text{ литров} = 0.3056 \text{ м}^3$$

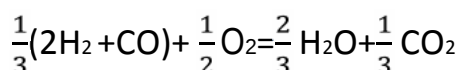
Объем занимаемый кислородом в 1 м³ горючей смеси

$$V_{O_2} = 0,21(1 - V_r) = 0,21(1 - 0,3056) = 0,1458 \text{ м}^3$$

Количество кислорода на 1 моль горючего:

$$B = \frac{V_{O_2}}{V_r} = \frac{0,1458}{0,3056} = 0,477$$

Стехиометрический состав соответствует B_{ст}=0,5



Следовательно , то есть смесь богатая, поэтому в первую очередь окисляется водород до H₂O т.к. до CO углерод уже окислен.

$$\frac{1}{3}(2H_2 + CO) + 0.477(O_2 + 3.77N_2) = \frac{1}{3}H_2O + XCO + YCO_2 + 1.8N_2$$

$$C: \frac{1}{3} = X + Y$$

$$O: \frac{1}{3} + 2 \cdot 0.477 = 1.283 = \frac{2}{3} + X + 2Y; \rightarrow 0.6206 = X + 2Y; Y = 0.2873;$$

$$X = 0.046$$

Итак состав продуктов сгорания.

$$H_2O - \frac{2}{3} \quad X_1 = 0.238;$$

$$CO_2 - 0.2873 \quad X_2 = 0.1026$$

$$CO - 0.046 \quad X_3 = 0.01643$$

$$N_2 - 1.8 \quad X_4 = 0.64286$$

$$n = 2.8 \quad \sum n_i = 0.9999 = 1$$

II Реакция в продуктах сгорания. Установление равновесия.

При горении в результате выделения тепловой энергии температура продуктов сгорания существенно повышается.

В условиях, когда давление в системе поддерживается постоянным $P=\text{const}$, сохраняется общая энтальпия:

$$H_{\Sigma i} = H_{\Sigma j} \quad (1)$$

Это значит, что суммарная энтальпия реагентов (i) равна суммарной энтальпии продуктов (j). Для того, чтобы пользоваться выражением (1), необходимо установить точку отсчета энтальпии. Установим стандартные условия $T=298,16 \text{ K}$ и $P=1 \text{ атм}$ за исходные условия для отсчета энтальпии. За нулевую энтальпию принимаем энтальпию химических элементов, находящихся в естественных состояниях при естественных условиях, то есть: водород - H_2 - газ в молекулярном состоянии, кислород - O_2 - газ в молекулярном состоянии, углерод - $\text{C}_{(\text{т})}$ - в твердом состоянии (графит) и т.д.

Энтальпия всех веществ складывается из энтальпий образования элементов при стандартных условиях плюс тепловая часть энтальпий, которая изменяется с изменением температуры. В результате выражение (1) переписывается в виде:

$$\sum (V_i \Delta H_{oi}^c + V_i \Delta H_{i(T)} \Big|_{T_c}^{T_{oi}}) = \sum (V_j \Delta H_{oj}^c + V_j \Delta H_{j(T)} \Big|_{T_c}^T) \quad (2)$$

В выражении (2) V_i и V_j – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и реагентов.

ΔH_{oi}^c – теплоты образования при стандартных условиях молекул реагентов и продуктов,

$\Delta H_{(T)i,j} \Big|_{T_c}^{T_{oi}, T}$ - изменение энтальпии за счет изменения температуры от стандартной.

T_{oi} – начальная температура $i^{\text{го}}$ реагента (реагенты могут находиться при разных температурах),

T – конечная температура продуктов реакции общая для всех компонентов. При изменении $\Delta H_{(T)}$ необходимо учитывать возможные фазовые переходы $i^{\text{го}}$ реагента.

Реакции горения и взрыва сильно экзотермические реакции! Поэтому изменение свободной энергии в результате таких реакций в стандартных условиях

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

определяется в основном изменением энтальпии образования, т.к. $\Delta H \gg T \Delta S$ то есть тепловым эффектом, а именно:

$$\Delta H = \sum n_j \Delta H_{oj}^c - \sum n_i \Delta H_{oi}^c$$

И так как ΔH – для экзотермических реакций т.е. $\Delta H < 0$, а следовательно и $\Delta G < 0$, то следует вывод:

Реакции горения идут всегда в сторону образования продуктов реакции и идут до конца, то есть до максимальной глубины. В результате получается замороженный состав и замороженная температура продуктов сгорания.

Полученная замороженная температура имеет высокие значения $T \geq 200\text{K}$ и если теперь рассмотреть замороженный состав как исходную систему с высокой температурой, то в выражении для изменения свободной энергии с учетом того, что температура

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

стала высокой возможно протекание эндотермических реакций диссоциации устойчивых молекул продуктов сгорания. Несмотря на то, что $\Delta H > 0$ для эндотермических реакций, для большинства реакций диссоциации $\Delta S > 0$, а при наличии большого множителя T (температура в продуктах высокая) общее изменение $\Delta G < 0$ и эндотермические реакции идут. Из проведенных рассуждений следует, что чем выше температура тем значительнее диссоциация.

При определении равновесного состава продуктов реакции и соответствующей этому составу равновесной температуры необходимо учитывать присутствие в продуктах реакции неустойчивых частиц (H , OH , O , и т.д.), которые образуются в результате эндотермических реакций. В результате эндотермической реакции могут образовываться также оксиды азота.

Количество этих новых частиц определяется из рассмотрения соответствующих реакций и соответствующих им констант равновесия. Эти данные сведены в таблицу №1 (см. приложения). В этом же приложении даны табличные для энтальпий образования некоторых веществ и для изменения энтальпий в связи с изменением температуры веществ.

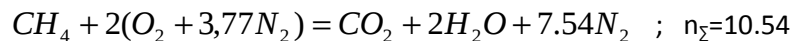
Реакция диссоциации малых молекул сопровождается увеличением числа частиц в системе. Они все эндотермичны, но для них характерно положительное изменение энтропии порядка $30 \frac{\text{кал}}{\text{моль}^\circ}$ на одну дополнительно образовавшуюся молекулы.

Свободная энергия $G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$, отнесенная стандартным условиям, меняется от больших положительных до больших отрицательных величин при росте температуры.

Пример 1: Определить равновесную температуру и состав продуктов сгорания для смеси метана с воздухом $\alpha=1$, $\alpha=0,875$, $\alpha=1,5$. $P=P_0=1$ атм.

Случай $\alpha=1$

Реакция горения для замороженного состава

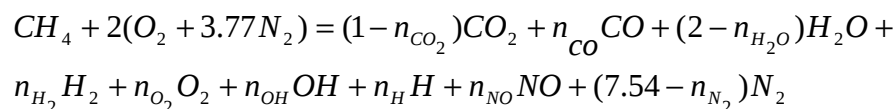


Температуру продуктов горения замороженного состава оценим по средномолекулярной теплоемкости $\overline{c_p} = 9 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot ^\circ}$

$$T = 298 + \frac{Q}{c_p \cdot n_{\Sigma}} = 298 + \frac{90,054 + 2 \cdot 57,8 - 17,895}{10,54 \cdot 9} = 2320^\circ K$$

При такой температуре в продуктах сгорания будут проходить эндотермические реакции, которые изменят состав и температуру продуктов сгорания, приведя их к термодинамическому равновесию. Случай $\alpha=1$ требует учет многих новых веществ, которые появляются в продуктах сгорания. Запишем равновесный состав в виде возмущенного замороженного состава, считая, что возмущения малы, и мы можем пренебрегать малыми величинами с учетом малости констант равновесия.

Возмущенный состав:



Сохранение элементов дает:

$$C : 1 = 1 - n_{CO_2} + n_{CO} ; \Rightarrow n_{CO_2} = n_{CO} \quad (C)$$

$$H : 4 = 4 - 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_H + n_{OH} \Rightarrow n_{H_2O} = n_{H_2} + \frac{n_H + n_{OH}}{2} \quad (H)$$

$$O : 4 = 2 - 2n_{CO_2} + n_{CO} + 2 - n_{H_2O} + 2n_{O_2} + n_{OH} + n_{NO} \Rightarrow n_{CO} + n_{H_2O} = 2n_{O_2} + n_{OH} + n_{NO} \quad (O)$$

$$N : 15,08 = 15,08 - 2n_{NO_2} + 2n_{NO} \Rightarrow n_{NO} = 2n_{NO_2} \quad (N)$$

Из уравнений (C), (H), и (O) получим:

$$n_{H_2O} = n_{H_2} + \frac{n_H + n_{OH}}{2} \quad (1)$$

$$n_{CO} + n_{H_2} = 2n_{O_2} + \frac{n_{OH} - n_H}{2} + n_{NO} \quad (2)$$

Уравнение (2) получено вычитанием (1) из (0).

В продуктах реакции термодинамическое равновесие устанавливается при протекании реакций:

$$K_3 = \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{H_2} n_{O_2}^{1/2}}{(2 - n_{H_2O}) n_{\Sigma}^{1/2}} \rightarrow n_{O_2}^{1/2} = 2 n_{\Sigma}^{1/2} \frac{K_3}{n_{H_2}} \quad (3)$$

$$\begin{matrix} K_3 \\ H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2 \end{matrix} \quad K_2 = \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{CO_2} P_{H_2}} = \frac{n_{CO} (2 - n_{H_2O})}{(1 - n_{CO}) n_{H_2}} \rightarrow n_{CO} = \frac{K_2}{2} n_{H_2} \quad (4)$$

$$\begin{matrix} K_3 \\ CO + H_2 \rightleftharpoons COH_2 \end{matrix} \quad K_4 = \frac{P_{OH} P_{H_2}}{P_{H_2O}} = \frac{n_{OH} n_{H_2}^{1/2}}{(2 - n_{H_2O})} \rightarrow n_{OH} = \frac{2 K_4}{n_{H_2}^{1/2}} \quad (5)$$

$$\begin{matrix} K_5 \\ H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + OH \end{matrix} \quad K_5 = \frac{P_H}{P_{H_2}^{1/2}} = \frac{n_H n_{\Sigma}^{1/2}}{n_{H_2}^{1/2}} \rightarrow n_H = \frac{K_5}{n_{\Sigma}^{1/2}} n_{H_2}^{1/2} \quad (6)$$

$$\begin{matrix} \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons H \end{matrix} \quad \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2 = NO \rightarrow K_7 \frac{P_{NO}}{P_{N_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} = \frac{n_{NO}}{(7.54 - n_{N_2})^{1/2} n_{O_2}^{1/2}} \rightarrow$$

$$\rightarrow n_{NO} = K_7 (7.54)^2 n_{O_2}^{1/2} \xrightarrow{(3)} = \frac{2 (7.54)^{1/2} n_{\Sigma}^{1/2} K_7 K_3}{n_{H_2}} \quad (7)$$

Таким образом, мы получили (1) – (7) уравнений для неизвестных $n_{H_2O}, n_{H_2}, n_H, n_{OH}, n_{CO}, n_{O_2}, n_{NO}$.

Решение этих уравнений сводится к подстановке в уравнение (2) значений $n_H, n_{OH}, n_{O_2}, n_{NO}$, выраженных через n_{H_2} , и в результате получаем уравнение относительно n_{H_2} :

$$\left(\frac{K_2}{2} + 1 \right) n_{H_2} = \frac{4 n_{\Sigma} K_3^2}{n_{H_2}^2} + \frac{K_4}{n_{H_2}^{1/2}} - \frac{K_5}{2 n_{\Sigma}^{1/2}} n_{H_2}^{1/2} + \frac{2 (7.54)^{1/2} n_{\Sigma}^{1/2} K_7 K_3}{n_{H_2}} \quad (8)$$

В общем случае, если в незамороженных продуктах сгорания имеется N_{CO_2} -молей CO_2 , N_{H_2O} -молей H_2O , N_{N_2} -молей N_2 , уравнение (8) будет иметь вид:

$$\left(\frac{N_{CO_2} K_2}{N_{H_2O}} + 1 \right) n_{H_2} + \frac{K_5}{2 n_{\Sigma}^{1/2}} n_{H_2}^{1/2} = \frac{N_{H_2O}^2 n_{\Sigma} K_3^2}{n_{H_2}^2} + \frac{N_{H_2O} K_4}{n_{H_2}^{1/2}} + \frac{N_{H_2O} N_{N_2}^{1/2} n_{\Sigma}^{1/2} K_3 K_7}{n_{H_2}} \quad (8a)$$

Для уравнения (8a) $n_{\Sigma} = N_{H_2O} + N_{CO_2} + N_{N_2}$

Для температуры 2320 ° К данные по константам равновесия отсутствуют, а имеются данные по T=2200 ° К и 2400 ° К.

Напишем уравнение (8) для $T=2200^{\circ}\text{K}$ приняв значения:
 $K_1 = 5,988 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 5,332$; $K_3 = 1,123 \cdot 10^{-3}$; $K_4 = 7,9 \cdot 10^{-4}$; $K_5 = 5,606 \cdot 10^{-3}$; $K_7 = 3,232 \cdot 10^{-2}$;
 $n_{\Sigma} = 10,54$
 $3,66n_{H_2}^3 + 8,8 \cdot 10^{-4} n_{H_2}^{5/2} - 15,8 \cdot 10^{-4} n_{H_2}^{3/2} - 6,47 \cdot 10^{-4} \cdot n_{H_2} = 0,53 \cdot 10^{-4}$

Решение данного уравнения ведем численно(подбором)

1^й шаг $3,66n_{H_2}^3 \approx 0,53 \cdot 10^{-4}$; $n_{H_2} \approx 0,0243$

2^й шаг, принимаем $n_{H_2} = 0,0243$ и подставляем в левую часть уравнения и производим вычисления:

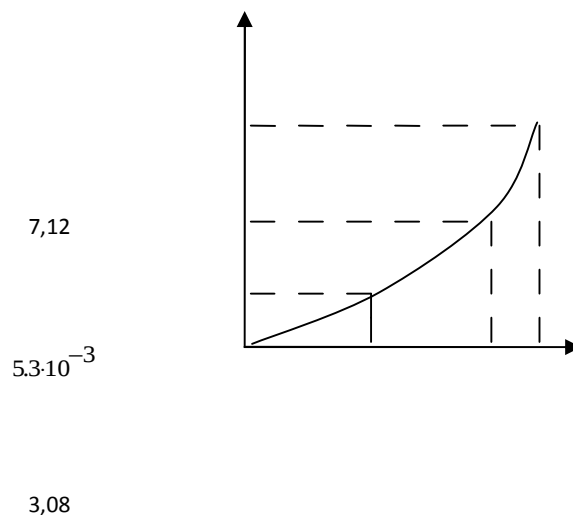
$$3,66(0,0243)^3 + 8,8 \cdot 10^{-4} (0,0243)^{5/2} - 15,8 \cdot 10^{-4} (0,0243)^{3/2} - 6,47 \cdot 10^{-4} (0,023) = \\ = 5,25 \cdot 10^{-5} + 8,1 \cdot 10^{-8} - 0,6 \cdot 10^{-5} - 1,57 \cdot 10^{-5} \approx 3,08 \cdot 10^{-5}$$

Сравниваем с правой частью и видим, что левая часть, равная $3,08 \cdot 10^{-5}$, меньше правой, равной $5,3 \cdot 10^{-5}$, поэтому на следующем шаге принимаем $n_{H_2} = 0,03$ и вычисляем левую часть:

$$9,88 \cdot 10^{-5} + 0,0137 \cdot 10^{-5} - 0,82 \cdot 10^{-5} - 1,94 \cdot 10^{-5} = 7,12 \cdot 10^{-5}$$

Далее находим n_{H_2} по линейной интерполяции.

$$n_{H_2} = 0,0243 + \frac{(0,03 - 0,0243)(5,3 - 3,08)}{7,12 - 3,08} = 0,0274$$



0,0243 0,0274 0,03

Из соотношений (1) – (7) и (С), (N) находим полный состав продуктов реакции при T=2200 К

$$n_{CO} = \frac{K_2 \cdot 0,0274}{2} = 0,073; \quad n_{CO_2} = n_{CO} = 0,073; \quad N'_{CO_2} = 1 - n_{CO_2} = 0,927$$

$$n_{O_2}^{1/2} = \frac{2 \cdot n_{\Sigma}^{1/2} \cdot K_3}{n_{H_2}} = \frac{2 \cdot 10,54^{1/2} \cdot 1,123 \cdot 10^{-3}}{2,74 \cdot 10^{-2}} = 0,266; n_{O_2} = 0,071$$

$$n_{OH} = \frac{2K_4}{n_{H_2}^{1/2}} = \frac{2 \cdot 7,9 \cdot 10^{-4}}{(0,0274)^{1/2}} \approx 9,55 \cdot 10^{-3}; \quad n_H = \frac{K_5}{n_{\Sigma}^{1/2}} n_{H_2}^{1/2} = \frac{5,606 \cdot 10^{-3}}{(10,54)^{1/2}} (0,0274)^{1/2} = 2,86 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Из (1) } n_{H_2O} = n_{H_2} + \frac{n_{OH} + n_H}{2} = 0,0274 + \frac{9,55 \cdot 10^{-3} + 2,86 \cdot 10^{-5}}{2} = 0,032$$

$$N'_{H_2O} = 2 - 0,032 = 1,968$$

$$n_{NO} = K_7 (7,54)^{1/2} n_{O_2}^{4/2} = 3,232 \cdot 10^{-2} \cdot (7,54)^{1/2} \cdot 0,266 = 0,0236$$

$$\text{Из (N) } n_{N_2} = \frac{n_{NO}}{2} = \frac{0,0236}{2} = 0,0118; N'_{N_2} = 7,54 - 0,0118 = 7,528$$

Из соотношения $K_6 = \frac{n_O n_{\Sigma}^{1/2}}{n_{O_2}^{1/2}}$ можно определить концентрацию атомов О. Но она получается малой, как и Н.

Содержанием атомов О и Н пренебрегаем.

$$n'_{\Sigma} = 7,528 + 1,968 + 0,927 + 0,073 + 0,0274 + 0,071 + 0,00955 + 0,0236 = 10,627$$

Для температуры T=2400

Константы равновесия имеют значения:

$$K_1 = 2,109 \cdot 10^{-2}; K_2 = 5,968; K_3 = 3,544 \cdot 10^{-3}; K_4 = 2,934 \cdot 10^{-3}; K_5 = 1,583 \cdot 10^{-2}; K_6 = 8,611 \cdot 10^{-3}; K_7 = 4,876 \cdot 10^{-2}$$

Уравнение (8) для температуры 2400°К имеет вид

$$3,984 n_{H_2}^3 + 2,44 \cdot 10^{-3} n_{H_2}^{5/2} - 2,934 \cdot 10^{-3} n_{H_2}^{3/2} - 3,08 \cdot 10^{-3} \cdot n_{H_2} = 5,3 \cdot 10^{-4}$$

$$\mathbf{1^{й} \text{ шаг}} \quad n_{H_2} = \left(\frac{5,3 \cdot 10^{-4}}{3,984} \right)^{1/3} = 0,051$$

2^й шаг: Принимаем $n_{H_2} = 0,06$, левая часть:

$$8,6 \cdot 10^{-4} + 2,1 \cdot 10^{-6} - 0,43 \cdot 10^{-4} - 1,8 \cdot 10^{-4} = 6,37 \cdot 10^{-4} > 5,3 \cdot 10^{-4}$$

3^й шаг: $n_{H_2} = 0,055 \rightarrow$ левая часть:

$$6,63 \cdot 10^{-4} + 1,7 \cdot 10^{-6} - 0,38 \cdot 10^{-4} - 1,69 \cdot 10^{-4} = 4,56 \cdot 10^{-4} < 5,3 \cdot 10^{-4}$$

По линейной интерполяции $n_{H_2} = 0,0567$

$$n_{CO} = \frac{K_2}{2} \cdot n_{H_2} = 0,169; \quad N'_{CO_2} = 1 - 0,169 = 0,831; \quad n_{O_2}^{1/2} = \frac{2n_{\Sigma}^{1/2} K_3}{2} = 0,4; \quad n_{O_2}^{1/2} = 0,16;$$

$$n_{OH} = \frac{2K_4}{n_{H_2}^{1/2}} = 2,46 \cdot 10^{-2}; \quad n_H = \frac{K_5}{n_{\Sigma}^{1/2}} n_{H_2}^{1/5} = 1,16 \cdot 10^{-3}; \quad n_{H_2O} = n_{H_2} + \frac{n_{OH} + n_H}{2} = 0,0696;$$

$$N'_{H_2O} = 2 - n_{H_2O} = 1,93$$

$$n_{NO} = K_7 (7,59)^{1/2} n_{O_2} = 5,35 \cdot 10^{-2}; \quad n_{N_2} = \frac{n_{NO}}{2} = 2,67 \cdot 10^{-2}; \quad N'_{N_2} = 7,54 - 0,0267 = 7,51$$

$$n_O = \frac{K_6}{n_{\Sigma}^{1/2}} \cdot n_{O_2}^{1/2} = 1,06 \cdot 10^{-3}$$

$$T = 2400^\circ K \rightarrow n'_{\Sigma} = 10,761$$

Сравним полные энтальпии реагентов и равновесного состава продуктов сгорания при $T=2200^\circ K$

$$\text{Полная энтальпия реагентов } H_{\Sigma j} = \Delta H_{o, CH_4}^c = -17,895 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = -17895 \text{ кал}$$

Полная энтальпия при $T=2200^\circ K$

$$\Delta H_{\Sigma j} = \sum n_j \Delta H_{o, j}^o + \sum n_j (H_{(T)} - H_{(298)})$$

$$CO_2 : \Delta H_o^c = 0,927(-94,054) = -87188 \text{ кал} \quad \Delta H_{(T)CO_2} = 0,927(27060 - 2238,11) = 23009,9 \text{ кал}$$

$$CO : \Delta H_o^c = 0,073(-26,42) = -1928,7 \text{ кал} \quad \Delta H_T = 0,073(17367 - 2072,63) = 1116,5 \text{ кал}$$

$$H_2O : \Delta H_o^c = 1,968(-57,798) = -113746,5 \text{ кал} \quad \Delta H_T = 1,968(22053 - 2367,7) = 38740,7 \text{ кал}$$

$$OH : \Delta H_o^c = 9,55 \cdot 10^{-3}(9,432) = 90,76 \text{ кал} \quad \Delta H_T = 9,55 \cdot 10^{-3}(16634 - 2106,2) = 138,7 \text{ кал}$$

$$H : \Delta H_o^c = 2,86 \cdot 10^{-4}(52,100) = 14,9 \text{ кал} \quad \Delta H_T = 2,86 \cdot 10^{-4}(10929,6 - 1481,2) = 2,7 \text{ кал}$$

$$NO : \Delta H_o^c = 0,0236(21,580) = 509,3 \text{ кал} \quad \Delta H_T = 0,0236(17789 - 2194,2) = 368,25 \text{ кал}$$

$$N_2 : \Delta H_o^c = 0 \quad \Delta H_T = 7,528(17223,1 - 1607,4) = 117555 \text{ кал}$$

$$O_2 : \Delta H_o^c = 0 \quad \Delta H_T = 0,077(18036 - 2069,8) = 1229,4 \text{ кал}$$

$$H_2 : \Delta H_o^c = 0 \quad \Delta H_T = 0,0274(16322 - 2023,8) = 391,8 \text{ кал}$$

$$H_{\Sigma j} = -19695,3 \text{ кал}$$

Полная энтальпия при $T=2400^\circ K$:

$$\begin{aligned}
CO_2 : \Delta H_o^c &= 0,831(-94,054) = -78158,9 \text{ кал} & \Delta H_T &= 23070,1 \text{ кал} \\
CO : \Delta H_o^c &= 0,169(-26,420) = -4465 \text{ кал} & \Delta H_T &= 2882,36 \text{ кал} \\
H_2O : \Delta H_o^c &= 1,93(-57,798) = -111550,1 \text{ кал} & \Delta H_T &= 42755,9 \text{ кал} \\
OH : \Delta H_o^c &= 0,0246(9,432) = 232 \text{ кал} & \Delta H_T &= 399,2 \text{ кал} \\
H : \Delta H_o^c &= 0,00116(52100) = 60,4 \text{ кал} & \Delta H_T &= 12,11 \text{ кал} \\
O : \Delta H_o^c &= 0,00106(59559) = 63,1 \text{ кал} & \Delta H_T &= 18,9 \text{ кал} \\
NO : \Delta H_o^c &= 0,0535(21580) = 1154,5 \text{ кал} & \Delta H_T &= 929,1 \text{ кал} \\
N_2 : \Delta H_o^c &= 0 & \Delta H_T &= 126858,9 \text{ кал} \\
O_2 : \Delta H_o^c &= 0 & \Delta H_T &= 2848,7 \text{ кал} \\
H_2 : \Delta H_o^c &= 0 & \Delta H_T &= 905,9 \text{ кал}
\end{aligned}$$

$$H_{\Sigma j} = 8017,3 \text{ кал}$$

Равновесную температуру определяем по интерполяции:

$$T = 2200 \frac{200(19695,3 - 17895)}{(19695,3 + 8017,3)} = 2213^\circ K$$

Так как равновесная температура очень близка к $2200^\circ K$ то за равновесный состав принимаем состав, соответствующий температуре $2200^\circ K$

$$N_{CO_2} = 0,927; X_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{n'_\Sigma} = \frac{0,927}{10,627} = 8,7 \cdot 10^{-2}$$

$$N_{H_2O} = 1,968; X_{H_2O} = 0,185$$

$$N_{N_2} = 7,53; X_{N_2} = 0,7086$$

$$n_{O_2} = 0,071; X_{O_2} = 0,0067$$

$$n_{H_2} = 0,0274; X_{H_2} = 0,0026$$

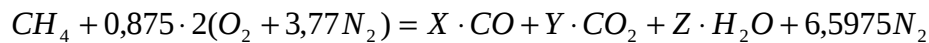
$$n_{OH} = 9,55 \cdot 10^{-3}; X_{OH} = 9 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{NO} = 0,0236; X_{NO} = 2,22 \cdot 10^{-3}$$

$$X_\Sigma = 0,993$$

Случай $\alpha=0,875$

Замороженный состав



$$C : 1 = X + Y$$

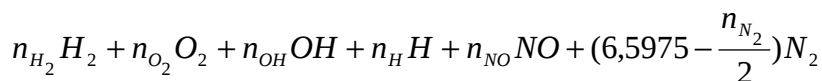
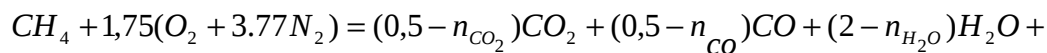
$$H : 4 = 4Z; Z = 2$$

$$O : 3,5 = X + 2Y + 2$$

$$Y = 0,5; Z = 2$$

Определить содержание $CO_2, CO, H_2O, H_2, OH, H, O_2, NO$

Возмущенный состав:



$$n_{\Sigma} = 9,5975$$

$$C : 1 = 0,5 + n_{CO_2} + 0,5 - n_{CO}; \quad n_{CO_2} = n_{CO}$$

$$H : 4 = 4 - 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_{OH} + n_H; \quad n_{H_2O} = n_{H_2} + \frac{n_{OH} + n_H}{2} \quad (1)$$

$$O : 3,5 = 1 + 2n_{CO_2} + 0,5 - n_{CO} + 2 - n_{H_2O} + n_{OH} + 2n_{O_2} + n_{NO}$$

$$n_{H_2O} = n_{CO} + n_{OH} + 2n_{O_2} + n_{NO} \quad (2)$$

$$N : 13,195 = 13,195 - 2n_{N_2} + n_{NO}; \quad n_{N_2} = \frac{n_{NO}}{2}$$

1^й шаг

Определим поправки к замороженному составу с учетом только одной реакции водяного пара, то есть пренебрегаем $n_H, n_{OH}, n_{O_2}, n_{NO}$, и тогда $n_{CO}, n_{CO_2}, n_{H_2O}, n_{H_2} = X$

Из реакции водяного пара для $T=2200^\circ K$

$$K_2 = \frac{(0,5 - x)(2 - x)}{(0,5 + x)x} \xrightarrow{2200^\circ K} = 5,332$$

$$X = 0,1695$$

$$\text{Из } K_1 = \frac{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = \frac{(0,5 - 0,1695)n_{O_2}^{1/2}}{(0,5 + 0,1695)(9,5975)^{1/2}} = 5,988 \cdot 10^{-3}; n_{O_2}^{1/2} = 3,76 \cdot 10^{-2}; n_{O_2} = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Из } K_4 = \frac{n_{OH} n_{H_2}^{1/2}}{n_{\Sigma}^{1/2} (2 - 0,1695)}; n_{OH} = K_4 (9,5975)^{1/2} (1,8305) / (0,1695)^{1/2}; n_{OH} = 1,09 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{Из } K_5 = \frac{n_H n_{\Sigma}^{1/2}}{n_{H_2}^{1/2}}; n_H = K_5 \cdot n_{H_2}^{1/2} = 2,685 \cdot 10^{-3} \frac{(0,1695)^{1/2}}{(9,5975)^{1/2}} = 3,55 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Из } K_7 = \frac{n_{NO}}{(6,5975)^{1/2} (n_{O_2})^{1/2}}; n_{NO} = 3,232 \cdot 10^{-2} (6,5975 \cdot 3,76 \cdot 10^{-2})^{1/2} = 1,6 \cdot 10^{-2};$$

$$\text{Из (1) уточняем } n_{H_2O} = 0,1695 + 0,0055 + 0,00055 = 0,175$$

$$\text{Из (2) } n_{CO} = 0,175 - 0,016 - 2 \cdot 0,0014 - 0,0011 = 0,155; n_{CO_2} = 0,155$$

Окончательный состав:

$$\begin{array}{llll} N_{CO_2} = 0,655 & n_{OH} = 0,0109 & & \\ N_{CO} = 0,345 & n_H = 0,00035 & & \\ N_{H_2O} = 1,825 & n_{NO} = 0,016 & n_{\Sigma} = 9,612 & \\ N_{H_2} = 0,1695 & N_{N_2} = 6,5895 & & \end{array}$$

Полная энтальпия продуктов сгорания при $T = 2200^\circ K$

$$CO_2 : \Delta H = 0,655(-94,054) + 0,655(27060 - 2238,1) = -45347 \text{ кал}$$

$$CO : \Delta H = 0,345(-26,420) + 0,345(17367 - 2072,3) = -3838,2 \text{ кал}$$

$$H_2O : \Delta H = 1,825(-57,798) + 1,825(22053 - 2367,7) = -69555,7 \text{ кал}$$

$$NO : \Delta H = 0,016(21980 + 17789 - 2194,2) = 594,8 \text{ кал}$$

$$OH : \Delta H = 0,0109(9432 + 16634 - 2106,2) = 261,2 \text{ кал}$$

$$H : \Delta H = 0,00035(52100 + 10929,6 - 1481,2) = 21,85 \text{ кал}$$

$$H_2 : \Delta H = 0,1695(16322 - 2023,8) = 2423,5 \text{ кал}$$

$$N_2 : \Delta H = 6,5895(17223,1 - 1607,1) = 102901,6 \text{ кал}$$

$$H_{\Sigma j} = -12492 > H_{\Sigma i}$$

Полная энтальпия продуктов сгорания при $T = 2200^\circ K$, больше полной энтальпии реагентов (-17895 кал), следовательно определим состав при $T = 2000^\circ K$

Из уравнения водяного пара:

$$3,625x^2 + 4,8125x - 1 = 0;$$

$$x = 0,1821$$

$$\text{Из } K_1 = 1,314 \cdot 10^{-3} = \frac{0,3173 \cdot n_{O_2}^{1/2}}{0,6827(9,612)^{1/2}}; n_{O_2} = 7,7 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Из } K_4 = 1,637 \cdot 10^{-4} = \frac{n_{OH} \cdot n_{H_2}^{1/2}}{n_{\Sigma}^{1/2} (2 - 0,1827)}; n_{OH} = 1,46 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Из } K_5 \frac{n_H n_\Sigma^{1/2}}{n_{H_2}^{1/2}}; n_H = K_5 \left(\frac{n_{H_2}}{n_\Sigma} \right)^{1/2} = 1,619 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0,1827}{9,612} \right)^{1/2} = 2,2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Из } K_7 = \frac{n_{NO}}{(6,5975)^{1/2} \cdot 8,76 \cdot 10^{-3}}; \quad n_{NO} = 1,971 \cdot 10^{-5} \cdot 8,76(6,5975)^{1/2} = 4,43 \cdot 10^{-4}$$

Из вычислений видно, что поправки $n_H, n_{O_2}, n_{OH}, n_{NO}$ малы, и ими пренебрегают, так что состав при $T = 2200^\circ K$

$$N_{CO_2} = 0,6827$$

$$N_{CO} = 0,3173$$

$$N_{H_2O} = 1,8173$$

$$N_{H_2} = 0,1827$$

$$n_{N_2} = 6,5975$$

$$n_\Sigma = 9,5975$$

Полная энтальпия при $T = 2000^\circ K$

$$CO_2 : 0,6827(94054 + 24140 - 2238,1) = -49258,2 \text{ кал}$$

$$CO : 0,3173(-26420 + 15636 - 2072,3) = -12856,6 \text{ кал}$$

$$H_2O : 1,8173(-57758 + 19630 - 2367,7) = -69555,7 \text{ кал}$$

$$H_2 : 0,1827(14671,6 - 2023,8) = 2310,75 \text{ кал}$$

$$N_2 : 6,5975(15494,8 - 2072,3) = 88556 \text{ кал}$$

$$H_{\Sigma j} = -44913,55 \text{ кал}$$

Полная энтальпия продуктов сгорания при $T = 2200^\circ K$ меньше энтальпии реагентов

$$H_{\Sigma j} = -17895 \text{ кал}$$

Действительную температуру определяем интерполяцией:

$$T = 2000 + \frac{200(44913,55 - 17895)}{(44913,55 - 12492)} = 2166,67^\circ K$$

Равновесная температура продуктов сгорания равна $2166,67^\circ K$, а состав продуктов сгорания определим по $2200^\circ K$ и $2000^\circ K$, поэтому методом линейной интерполяции определяем состав продуктов при $2166,67^\circ K$

$$\text{Фактор линейной интерполяции } \frac{2166,67 - 2000}{2200 - 2000} = \frac{5}{6}$$

Следовательно, для частиц, концентрация которых X при $T = 2000^\circ K$ была пренебрежима, состав будет соответствовать составу при $2200^\circ K$ уменьшенному на $5/6$

$$n_{O_2} = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{5}{6} = 1,17 \cdot 10^{-3}$$

$$n_{OH} = 9,1 \cdot 10^{-3}$$

$$n_H = 2,96 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{NO} = 1,33 \cdot 10^{-2}$$

Для компонентов, содержащихся в замороженных продуктах и для H_2 интерполяция проводится

$$N_{CO_2} = N_{CO_2(2200)} + \frac{1}{6} \Delta N_{CO_2} = 0,655 + \frac{0,6827 - 0,655}{6} = 0,66$$

$$N_{CO} = 0,34$$

$$N_{H_2O} = 1,825 - \frac{1,825 - 1,8173}{6} = 1,8237$$

$$n_{H_2} = 0,1763$$

$$N_{N_2} = 6,5895 + \frac{6,5975 - 6,5895}{6} = 6,591$$

$$n_{\Sigma} = 9,614$$

Случай $\alpha=1,5$

Замороженный состав:

$$CH_4 + 3(O_2 + 3,77N_2) = CO_2 + 2H_2O + O_2 + 11,31N_2 \quad n_{\Sigma} = 15,31$$

Для $\alpha > 1$ оставшийся кислород, который не участвует в реакции, переходит в продукты, поэтому общее количество молей по сравнению со случае $\alpha=1$ увеличивается. При $\alpha=1$ $n_{\Sigma} = 10,54$, а при $\alpha=1,5$ $n_{\Sigma} = 15,31$, что приведет к значительному понижению температуры продуктов сгорания, а это в свою очередь приведет к тому, что замороженный состав очень мало будет отличаться от замороженного.

Возмущенный состав:

$$CH_4 + 3(O_2 + 3,77N_2) = (1 - n_{CO_2})CO_2 + n_{CO}CO + (2 - n_{H_2O})H_2O + n_{H_2}H_2 + (1 - n_{O_2})O_2 + n_{OH}OH + n_{NO}NO + (11,31 - n_{N_2})N_2$$

$$C : 1 = 1 - n_{CO_2} + n_{CO} ; \Rightarrow n_{CO_2} = n_{CO}$$

$$H : 4 = 4 - 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} + n_{OH} \Rightarrow n_{H_2O} = \frac{n_H + n_{OH}}{2}$$

$$O : 6 = 2 - 2n_{CO_2} + n_{CO} + 2 - n_{H_2O} + 2 - 2n_{O_2} + n_{OH} + n_{NO} \Rightarrow n_{CO} + n_{H_2O} + 2n_{O_2} = n_{OH} + n_{NO}$$

$$N : n_{NO_2} = \frac{n_{NO}}{2}$$

$$K_1 = \frac{p_{CO} p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}} = \frac{n_{CO} (1 - n_{O_2})^{1/2}}{(1 - n_{CO}) n_{\Sigma}^{1/2}} \rightarrow n_{CO} = K_1 n_{\Sigma}^{1/2}$$

$$n_{H_2} = 2K_3 n_{\Sigma}^{1/2}$$

$$n_{OH} = 2K_4 \left(\frac{n_{\Sigma}}{n_{H_2}} \right)^{1/2}$$

$$n_{NO} = K_7 (11,31)^{1/2} (1 - n_{O_2})^{1/2} = K_7 (11,31)^{1/2}$$

Оценим температуру замороженного состава для чего принимаем $T=1800\text{ K}$

$$CO_2 : \Delta H_T = (21221 - 2239) = 18982 \text{ кал}$$

$$H_2O : \Delta H_T = 2(17405 - 2368) = 30074 \text{ кал}$$

$$O_2 : \Delta H_T = (14428 - 2075) = 12353 \text{ кал}$$

$$N_2 : \Delta H_T = 11,31(13779 - 2072) = 132406,2 \text{ кал}$$

$$\sum \Delta H_T = 193815,2 \text{ кал}$$

Тепловой эффект реакции горения:

$$Q = -[\Delta H_{O,CO_2}^C + 2\Delta H_{O,H_2O}^C - \Delta H_{O,CH_4}^C] = [-94054 - 2 \cdot 57798 - (-17895)] = 191755 \text{ кал} < \Delta H_T \Big|_{T_c}^{1800} = 193815,2$$

Следовательно, температура замороженных продуктов будет намного ниже $1800^\circ K$, и поэтому можно воспользоваться средней теплоемкостью для оценки действительной температуры

$$T = 298 + \frac{(1800 - 298) \cdot 191755}{193815,2} = 1784^\circ K$$

Оценим равновесный состав продуктов исходя из констант равновесия при $1800^\circ K$.

$$n_{CO} = K_1 n_{\Sigma}^{1/2} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot (15,31)^{1/2} = 7,8 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{H_2} = 2K_3 n_{\Sigma}^{1/2} = 2 \cdot 5,3 \cdot 10^{-5} (15,31)^{1/2} = 4,1 \cdot 10^{-4}$$

$$n_{OH} = 2K_4 \left(\frac{n_{\Sigma}}{n_{H_2}} \right)^{1/2} = 2 \cdot 2,39 \cdot 10^{-5} \left(\frac{15,31}{5,3 \cdot 10^{-5}} \right)^{1/2} = 2,6 \cdot 10^{-2}$$

$$n_{NO} = K_7 (11,31)^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{-2} \cdot (11,31)^{1/2} = 3,6 \cdot 10^{-2}$$

$$n_{H_2O} = \frac{n_{OH} + n_{H_2}}{2} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

$$N_{H_2O} = 2 - 0,013 = 1,987$$

$$N_{CO_2} = 1$$

$$n_{O_2} = \frac{n_{OH} + n_{NO} + n_{H_2O}}{2} = 2,45 \cdot 10^{-2}$$

$$N_{O_2} = 1 - 0,0245 = 0,9755$$

$$N_{N_2} = 11,31 - \frac{n_{NO}}{2} = 11,31 - \frac{3,6 \cdot 10^{-2}}{2} = 11,292$$

$$n'_{\Sigma} = 15,3165$$

Мольные доли:

$$X_{H_2O} = \frac{1,987}{15,3165} = 0,12973$$

$$X_{CO_2} = \frac{1}{15,3165} = 0,0653$$

$$X_{OH} = \frac{0,026}{15,3165} = 1,69 \cdot 10^{-3}$$

$$X_{NO} = \frac{0,036}{15,3165} = 0,00235$$

$$X_{N_2} = \frac{11,292}{15,3165} = 0,73724$$

III Реакции в продуктах сгорания. Установление равновесия.

Ламинарное пламя. Нормальная скорость распределения пламени. Критические условия распределения пламени и воспламенения.

Ламинарное пламя распространяется относительно холодной исходной горючей смеси с постоянной скоростью. Эта скорость называется нормальной, так вектор ее распространения направлен по нормам к поверхности горения. Процесс распространения обусловлен действием двух процессов:

- 1) Процессом теплопроводности из зоны горения в исходную горючую смесь.
- 2) Процессом диффузии реагентов навстречу потоку тепла в зону реакции.

Направление потоков тепла и вещества определено тем, что в зоне реакции происходит выделение тепла, то есть действует источник тепла, а также происходит исчезновение исходных реагентов и образование новых веществ продуктов, то есть имеется сток для веществ реагентов и источник для веществ продуктов. Из сказанного следует, что существует также диффузионный поток продукта из зоны реакции в исходную смесь. Этот поток важен в том случае, если диффундирует большое количество активных частиц, и воспламенение носит цепной характер. Интересующие нас пламена чисто тепловые, то есть воспламенение (развитие реакции) обязано повышению температуры, то есть происходит тепловое воспламенение. Рис. 1 дает представление о распределении температуры и вещества, о направлении потоков и скорости горения. Из рис. 1 видно, что U_n – скорость пламени определяется относительно холодных реагентов.

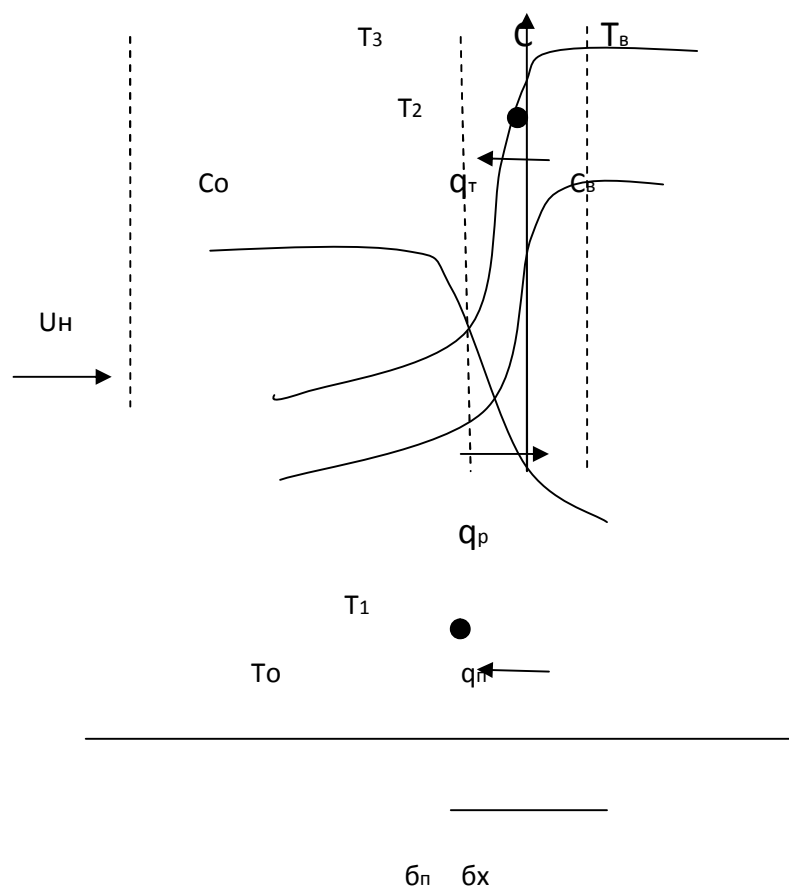


Рис. 1. Распределение температуры T (T_0 – конечная температура продуктов реакции, T_0 – начальная температура реагентов); и концентрации C (C_b – концентрация продуктов,

C_0 – концентрация реагентов); b_x – толщина зоны химической реакции (пламени); b_p – толщина зоны прогрева; U_n – скорость пламени относительно холодных имеющих температуру T_0 реагентов; $-Q_T$ – поток тепла, Q_p – поток реагентов; q_p – поток продуктов (диффузионный).

Возможность выделить зону химической реакции и зону прогрева вытекает из зависимости скорости химической реакции от температуры по Аррениусу. Эта зависимость обладает тем свойством, что при

условии $\frac{E}{RT_B}$ можно выделить узкую зону температур: $\theta = T_B - T_2 = \frac{RT_B^2}{E}$ (1)

такую что почти все вещество сгорает именно в этой зоне. Если обозначить толщину этой зоны b_x , то можно оценить скорость химической реакции, точное время протекания реакции. В виду того что процесс ламинарного горения является стационарным, то есть картина течения со временем не изменяется, то можно утверждать, что через каждое сечение в зоне находящейся в окрестности пламени, поток массы вещества постоянен, то есть можно для сечений 0, 1; 2 и 3 записать:

$$U_n \rho_0 = U_1 \rho_1 = U_2 \rho_2 = U_B \rho_B$$

где U_n, U_1, U_2, U_B – скорость газа относительно фронта пламени в плоскостях 0, 1, 2, 3 соответственно $\rho_0, \rho_1, \rho_2, \rho_B$ – плотности газа в этих плоскостях.

Плотность 0 – соответствует исходной горючей смеси с температурой T_0 и плотности, скорость U_n .

Плотность 3 – соответствует продуктам сгорания, поэтому

$$U_B = \frac{\rho_0}{\rho_3} U_n = \frac{T_B}{T_0} U_n \quad (3)$$

При написании выражения (3) принято, что $\frac{\rho_0}{\rho_3} \approx \frac{T_B}{T_0}$ то есть основное расширение газов происходит из-за нагрева, а не из-за изменения количества частиц в реакции.

В плоскости 2, место где начинается реакция, температура T_2 незначительно отличается от T_B для случая $\frac{E}{RT_B} \gg 1$. Поэтому скорость U_2 отличается незначительно от U_B , и можно считать, что зону реакции b_x частицы проходят со скоростью U_B , а следовательно пребывает в этой зоне время t_p :

$$t_p = \frac{b_x}{U_B} = \frac{b_x T_0}{U_B T_B}; \quad (4)$$

Оценим температуру T_1 в плоскости 1 – начало зоны прогрева.

Из решения Михельсона для распределения температуры перед горячей плоскостью, которая вдвигается в газ со скоростью U_n :

$$T_1 - T_0 = (T_B - T_0) e^{-\frac{U_n b_p}{x}} \quad (5)$$

можно оценить толщину зоны прогрева b_p , положи в показатель экспоненты равным единице, то есть предполагая, что

$$T_1 - T_0 = \frac{T_B - T_0}{e} \quad (6)$$

Из (6) следует, что для стехиометрических смесей углеводородо – воздушных смесей

$T_B - T_0 = 2000\text{K}$, а $T_1 - T_0 = 736\text{K}$ и $T_1 = 1030\text{K}$. Для смесей на нижних пределах соответственно $T_B = 1500\text{K}$; $T_1 - T_0 = 444\text{K}$; $T_1 = 737\text{K}$

Скорость газа при прохождении через плоскость 1 :

$$U_1 = \frac{T_1}{T_0} U_0 = (3,5/2,5) U_0 \quad (7)$$

Соответственно для стехиометрических и около предельных смесей.

Предположим теперь, что при стационарном режиме горения время химической реакции и время прогрева равны:

$$\delta_p = U_{\text{иср}} t_p = \frac{U_1 + U_B}{2} t_p \quad (8)$$

Тогда толщина зоны прогрева равна:

$U_{\text{иср}}$ – среднее значение скорости при прохождении зоны прогрева, взята среднеарифметическая. Из (8) и (9)

Следует:

$$\delta_p = \frac{U_1 + U_B}{2} \frac{\delta_x}{U_B} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{U_1}{U_B}\right) \delta_x \quad (9)$$

Или отношение толщины зоны прогрева к толщине зоны реакции

$$\frac{\delta_p}{\delta_x} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{U_1}{U_B}\right) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{T_1}{T_B}\right) \approx 0,75 \quad (10)$$

То есть толщина зоны реакции и зоны прогрева практически совпадают. Но поскольку толщина зоны прогрева определена с некоторым произволом из (5)

$$\delta_p = \frac{\chi}{U_{\text{иср}}} \quad (11)$$

где χ – коэффициент температуропроводности несгоревшей смеси, но при повышенной температуре (где-то при $T_1 < T < T_B$)

Из опыта известно, что в горючих смесях, сильно разбавленных инертными газами, пламя не распространяется, причем горение обрывается на смесях имеющих предельное конечное значение скорости распространения в несколько . То есть на пределе горения скорость пламени не стремится к нулю, а остается конечной. Обычно на нижнем концентрационном пределе (предельно низкое

присутствие горючего вещества, когда пламя еще распространяется) температура продуктов сгорания достигает критического значения, что в среднем соответствует критическому тепловому эффекту:

$$q^* = 1830 \frac{\text{кДж}}{\text{м}^3 \text{ смеси}} = 435 \frac{\text{ккал}}{\text{м}^3 \text{ смеси}};$$

На верхнем концентрационном пределе распространения пламени горения более живуче и критическая температура в этом случае ниже. Для углеводородов можно принять, что на верхнем концентрационном пределе. Однако, этим условием воспользоваться труднее, чем условием критического теплового эффекта. На нижнем концентрационном пределе.

Кроме перечисленных условий для определения концентрационных пределов горения имеются различные аппроксимационные формулы, имеющие ограниченную точность.

Так для определения нам нижнего так и верхнего концентрационных пределов используется выражение

$$\phi_n = \frac{100}{a\beta + v}$$

Где β - стехиометрический коэффициент перед кислородом в балансовом уравнении в пересчете на одну молекулу горючего, даже если в реакции участвуют несколько веществ горючего.

где β - число атомов углерода, серы, водорода, галогенов и кислорода в молекуле горючего.

Для вычисления нижнего предела $a=8,684$, $v=4,679$

Для вычисления верхнего предела:

При $\beta \leq 7,5$ то $a=1,550$, $v=0,56$

При $\beta > 7,5$ то $a=0,768$, $v=6,554$

При увеличении начального предела температуры смеси пределы горения расширяются – нижний предел понижается, а верхний поднимается

$$\phi_{n,T2} = \phi_{n,T1} \left(1 - \frac{T1 - T2}{T_{г} - T1} \right)$$

$$\phi_{v,T2} = \phi_{v,T1} \left(1 - \frac{T1 - T2}{T_{г} - T1} \right)$$

Здесь $T_{г}=1550\text{K}$ при определении ϕ_n и $T_{г}=1100\text{K}$ при ϕ_v

Пример: определить концентрационные пределы горения для горючей смеси, состоящей из равных объемов C_3H_8 и C_4H_{10} в смеси с воздухом. Расчет сделать по критическому тепловому эффекту и по аппроксимационному соотношению. Рассчитать предел для температур $T_2=+50\text{ C}$; и $T_2=-25\text{ C}$.

Аппроксимационное выражение дает результат для $T_1 = -25^\circ\text{C}$

Расчет ведем на одну молекулу смеси, которую можно выразить как

$$\frac{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}}{2}$$

$$\frac{\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4\text{H}_{10}}{2} + 5,75(\text{O}_2 + 3,77\text{N}_2) = 4,5\text{H}_2\text{O} + 3,5\text{CO}_2 + 21,6775\text{N}_2$$

Тепловой эффект на 1 моль горючего

$$Q = - [3,5(-94,054) + 4,5(-57,798) - \frac{1}{2}(-24,82 - 29,812)] = 561,964 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$$

Количество молей горючего в предельной смеси

$$N = \frac{435}{561,964} = 0,774 \text{ молей};$$

Объем занимаемый молекулами горючего при температуре 298K

Следовательно смесь на нижнем концентрационном пределе имеет 1,9% объема горючих газов C_3H_8 и C_4H_{10} , а каждого в отдельности по 0,95% объемных, то есть по 9,5 литров C_3H_8 и C_4H_{10} на 1 м^3 смеси при температуре 298K.

По аппроксимационной формуле, если $\beta = 5,75 \leq 7,5$

$$\phi_n = \frac{100}{8,684 \cdot 5,75 + 4,679} = 1,83\%$$

$$\phi_v = \frac{100}{1,55 \cdot 5,75 + 0,56} = 10,56\%$$

Пределы при $T_2 = +50^\circ\text{C} = 323\text{K}$

$$\phi_n = 1,9 \left(1 - \frac{323 - 298}{1550 - 298} \right) = 1,86\%$$

$$\phi_v = 10,56 \left(1 + \frac{323 - 298}{1100 - 298} \right) = 10,9\%$$

Пределы при $T_2 = +25^\circ\text{C} = 248\text{K}$

$$\phi_n = 1,9 \left(1 - \frac{248 - 298}{1550 - 298} \right) = 1,976\%$$

$$\phi_s = 10,56 \left(1 + \frac{248 - 298}{1100 - 298} \right) = 9,9\%$$