

ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. Рассчитать траекторию системы струй, втекающих горизонтально (под углом 90°) в вертикально восходящий поток воздуха, если известно, что $\rho_0 = \rho_c = 1,293 \text{ кг/м}^3$; $w_0 = 40 \text{ м/с}$, а $w_c = 2 \text{ м/с}$. Относительный шаг в системе струй одинакового диаметра $D_s = 0,1 \text{ м}$ составляет $S/D_s = 10$. Оценить глубину проникновения системы струй.

Решение. Используем выражение (см. стр. 38):

$$\frac{y}{D_s} = 0,104 \frac{\rho_c w_c^2}{\rho_0 w_0^2} \left(\frac{x}{D_s} \right)^{3,25}, \quad \text{где } \left(\frac{w_c}{w_0} \right)^2 = \frac{1}{400} = 0,0025;$$

или в табличной форме

x	x/D_s	$(x/D_s)^{3,25}$	$y'D_s$	y
0,05	0,5	0,105	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
0,1	1	1,0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$
0,15	1,5	3,73	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
0,2	2,0	9,51	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
0,3	3,0	35,5	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
0,4	4,0	90,5	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$
0,5	5,0	185,9	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$
0,75	7,5	698	0,18	$1,8 \cdot 10^{-2}$
1,0	10,0	1778	0,47	$4,7 \cdot 10^{-2}$
2,0	20,0	$1,6 \cdot 10^4$	4,4	0,44
3,0	30,0	$6,3 \cdot 10^4$	16,3	1,63
4,0	40,0	$16,0 \cdot 10^4$	41,8	4,18
5,0	50,0	$3,3 \cdot 10^5$	86,4	8,64

Если построить график $y=f(x)$, легко видеть, что глубина проникновения системы струй составляет примерно 4 м, т. е. почти 40 диаметров D_s .

Пример 2-2. Рассчитать скорость витания угольной частицы размерами $1 \times 0,5 \times 0,3 \text{ мм}$ в топочной камере при температуре потока 1400 К. Плотность частицы 1200 кг/м^3 .

Решение. По формуле (2-16) рассчитываем диаметр шара, аэродинамически подобной частице:

$$d_s^2 = \frac{1,125}{1/1 + 1/0,5 + 1/0,3} = 0,178 \text{ мм.}$$

Плотность газового потока $\rho_r = \rho_0 \frac{T_0}{T} = \frac{1,293 \cdot 273}{1400} = 0,252 \text{ кг/м}^3$,

а кинематическая вязкость (по таблицам) $\nu = 220 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Находим критерий Кирпичева

$$Ki = \delta \sqrt{\frac{4g(\rho_c - \rho_r)}{3\nu^2 \rho_r}} = 0,178 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{4 \cdot 9,81 (1200 - 0,252)}{3 (220 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 0,252} = 1,94.$$

Затем определяем критерий Шиллера по формуле (2-12), так как $Ki < 8,5$:

$$Sch = \frac{Ki^2}{24 \cdot (1 + 0,955 \cdot 10^{-3} Ki^4)^{0,375}} = \frac{3,76}{24,125} = 0,156.$$

Отсюда скорость витания

$$\omega_B = \frac{Sch}{\sqrt[3]{\frac{3\rho_0}{4g(\rho_{\text{ч}} - \rho_0)\nu}}} = \frac{0,156}{\sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,252}{4 \cdot 9,81 \cdot 1200 \cdot 220 \cdot 10^{-6}}}} = 0,37.$$

Определим область движения частицы: $Re = \omega_B \delta / \nu = 0,37 \cdot 0,178 \cdot 10^{-3} / (220 \cdot 10^{-6}) = 0,3$. Так как $Re < 1$, это область Стокса, т. е. область чисто вязкого течения.

Пример 2-3. Оценить пределы существования кипящего слоя, состоящего из кварцевых частиц шарообразной формы диаметром 1 мм и плотностью $\rho_{\text{ч}} = 2500 \text{ кг/м}^3$ в воздушном потоке с параметрами $\rho_{\text{г}} = 1,29 \text{ кг/м}^3$ и $\nu_{\text{г}} = 1,4 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Решение. Найдем определяющий критерий:

$$Ar = \frac{g\delta^3(\rho_{\text{ч}} - \rho_{\text{г}})}{\nu^2\rho_{\text{г}}} = \frac{9,81 \cdot 10^{-9}}{1,96 \cdot 10^{-10}} \frac{2500 - 1,29}{1,29} \approx 9,7 \cdot 10^4.$$

Далее, используя зависимости (2-21) и (2-22), находим $Re_{\text{кр}} = \omega_{\text{кр}} \delta / \nu \approx 35$ и $Re_B \approx 490$. На основании известного отношения $\delta / \nu \approx 72$ легко находятся $\omega_{\text{кр}} \approx 0,5$ и $\omega_B \approx 7 \text{ м/с}$. Таким образом область существования кипящего слоя лежит в пределах $0,5 < \omega < 7 \text{ м/с}$.

В данной главе рекомендуется литература [1, 2, 4, 5, 11, 12, 14, 32, 35, 38, 46, 47, 48, 51, 60, 71, 72].

Пример 3-1. Вычислить коэффициент диффузии для смеси кислорода с азотом и для смеси кислорода с углекислым газом при атмосферном давлении и разных температурах.

Решение. Для расчетов используем формулу (3-6), вытекающую из кинетической теории газов. Приняв для описания взаимодействия молекул потенциальную функцию Леннарда-Джонса, можно взять значения параметров σ и ϵ/k для составляющих смесей из таблицы на стр. 77; их можно приближенно использовать и для температур, более высоких, чем 1000 К, хотя эти данные взяты из результатов измерения вязкости в диапазоне температур 300—1000 К. При определении параметров смесей по параметрам составляющих газов следует использовать комбинационные правила (3-7) и (3-9). Значения приведенного интеграла столкновений можно взять из графика на рис. 3-3. Результаты расчета приводятся в табл. 3-2.

Обращает на себя внимание то, что при температуре 273 К и атмосферном давлении расчетные значения коэффициента диффузии для обеих смесей хорошо совпадают с опытными значениями, приведенными в § 3-2.

Пример 3-2. Определить коэффициент диффузии кислорода в смеси с азотом и углекислым газом.

Решение. Как видно из табл. 3-2, коэффициенты диффузии кислорода в азоте и углекислом газе различаются довольно сильно. Для приближенного определения коэффициента диффузии кислорода в смеси указанных газов можно воспользоваться формулой (3-13). Пусть давление в смеси атмо-

Таблица 3-2

Расчетные значения коэффициента взаимной диффузии D_{12} , см²/с, при атмосферном давлении

T, К	D_{12} для смеси		T, К	D_{12} для смеси	
	O ₂ -N ₂	O ₂ -CO ₂		O ₂ -N ₂	O ₂ -CO ₂
273	0,18	0,13	1200	2,2	1,7
300	0,21	0,16	1400	2,8	2,2
600	0,69	0,53	1600	3,6	2,7
800	1,1	0,86	1800	4,4	3,3
1000	1,6	1,3	2000	5,2	4,0

Примечание. Для смеси O₂-N₂ $\sigma_{12} = 3,65 \text{ \AA}$, $\epsilon_{12}/k = 83,4 \text{ К}$; для смеси O₂-CO₂ $\sigma_{12} = 3,72 \text{ \AA}$, $\epsilon_{12}/k = 137 \text{ К}$.

сферное, а температура равна 1800 К. При этом молярная доля кислорода в смеси составляет 0,1, углекислого газа 0,11 и азота 0,79. Тогда по формуле (3-13) получаем

$$D_{O_2\text{-смесь}} = \frac{1 - 0,1}{0,11 : 3,3 + 0,79 : 4,4} = 4,15 \text{ см}^2/\text{с}.$$

Если молярные доли кислорода и углекислого газа увеличить, например, до 0,3 каждую (молярная доля азота будет равна 0,4), то коэффициент диффузии $D_{O_2\text{-смесь}}$ понизится до 3,9 см²/с. Оценим также коэффициент диффузии углекислого газа в смеси с кислородом и азотом. Расчет по формуле (3-6) даст коэффициент диффузии углекислого газа в азоте, равный для рассматриваемых условий 3,3 см²/с. Таков же для этих условий коэффициент диффузии углекислого газа в кислороде (табл. 3-2). Тогда для всех соотношений между молярными долями углекислого газа, азота и кислорода в смеси получаем $D_{CO_2\text{-смесь}} = 3,3 \text{ см}^2/\text{с}$.

Пример 3-3. Оценить влияние термодиффузии на диффузию водорода из смеси с азотом к высокотемпературной поверхности, где происходит каталитическое окисление водорода. Пусть кислород подается сквозь поры в поверхности изнутри объема, ограниченного поверхностью. В смеси водорода и азота содержание компонентов одинаково (образующийся при окислении водорода водяной пар не учитываем).

Решение. По данным табл. 3-1 для смеси азота и водорода при равном содержании компонентов термодиффузионное отношение $k_T = 0,078$ (в температурном интервале 288—456 К). Термодиффузионное отношение k_T сравнительно слабо зависит от температуры, поэтому данное значение можно использовать для ориентировочных оценок и в случае более высоких температур. Пусть толщина диффузионной Δ_D и тепловой Δ_T пленок (пограничных слоев) у поверхности примерно одинакова. Тогда для потока водорода к поверхности g_1 можем записать:

$$g_1 \sim \left[\frac{\Delta p_1}{P} + k_T \frac{\Delta T}{\bar{T}} \right],$$

где P — общее давление; Δp_1 — разность давлений водорода в газовом объеме и у поверхности; ΔT — соответствующая разность температур; \bar{T} — средняя температура пограничного слоя.

В рассматриваемом случае водород (более легкий компонент) движется за счет термодиффузии к горячей поверхности. Термодиффузионный поток суммируется с потоком концентрационной диффузии, поэтому в скобках перед вторым членом стоит знак плюс. Пусть $\Delta p_1/P = 0,5$ и $\Delta T/\bar{T} = 2$. Значение $k_T = 0,078$ следует уменьшить, так как внутри пограничного слоя концентрация водорода падает, а следовательно, падает и k_T . Возьмем для оценки $k_T \approx 0,05$. Тогда $g_1 \sim (0,5 + 0,1)$, т. е. термодиффузионный поток составит примерно 20 % потока концентрационной диффузии. Таким образом, термодиффузия в рассматриваемом случае проявляется, но не очень сильно. Для других смесей с небольшим различием молекулярных масс компонентов k_T мало и термодиффузией, как уже говорилось, можно пренебречь.

Пример 3-4. Определить диффузионный поток (с учетом стефановского) при испарении жидкости с плоской поверхности в газовую среду.

Решение. При испарении с плоской поверхности плотность диффузионного потока первого компонента — пара в пределах пограничного слоя на любом расстоянии от поверхности можно записать так:

$$g_1 = - \frac{M_1 M_2}{M_{см}} \frac{PD_{12}}{RT} \left[\frac{d(p_1/P)}{dx} + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right] + w_c \frac{M_1 p_1}{RT}.$$

Плотность потока второго компонента — неконденсируемого газа должна быть равна нулю:

$$g_2 = \frac{M_1 M_2}{M_{см}} \frac{PD_{12}}{RT} \left[\frac{d(p_1/P)}{dx} + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right] + \omega_C \frac{M_2 p_2}{RT} = 0.$$

При записи последнего соотношения учтено, что плотность потока второго компонента, вызываемая концентрационной диффузией и термодиффузией, равна такой же плотности потока первого компонента и направлена встречно. Общее давление сохраняется неизменным, в направлении к поверхности возрастает давление p_1 и уменьшается давление p_2 . Поверхность непроницаема для второго компонента, поэтому и возникает стефановский поток среды в целом, направленный в данном случае от поверхности и компенсирующий диффузионный поток второго компонента к поверхности. Стефановский поток одновременно увеличивает унос пара от поверхности.

Используя второе из записанных соотношений и учитывая, что $p_2 = P - p_1$, получаем

$$\omega_C = - \frac{M_1}{M_{см}} \frac{PD_{12}}{(1 - p_1/P)} \left[\frac{d(p_1/P)}{dx} + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right].$$

Подставив скорость диффузионного потока в выражение для плотности потока первого компонента g_1 , найдем

$$g_1 = - \frac{M_1 PD_{12}}{(1 - p_1/P) RT} \left[\frac{d(p_1/P)}{dx} + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right]$$

или, если пренебречь термодиффузией,

$$g_1 = - \frac{M_1 PD_{12}}{(1 - p_1/P) RT} \frac{d(p_1/P)}{dx} = \frac{M_1 PD_{12}}{RT} \frac{d}{dx} \ln \left(1 - \frac{p_1}{P} \right). \quad (3-26)$$

Таким образом, за счет стефановского потока коэффициент диффузии как бы увеличивается в $1/(1 - p_1/P)$ раз. При малых p_1/P скорость стефановского потока становится небольшой и выражение для g_1 можно упростить:

$$g_1 = - \frac{M_1 PD_{12}}{RT} \left[\frac{d(p_1/P)}{dx} + \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dx} \right].$$

Однако и теперь диффузионный поток второго компонента к поверхности жидкости гасится стефановским потоком, т. е. $g_2 = 0$. Интегрируя выражение (3-26), учитывая также стефановский поток (причем g_1 не зависит от x), получим, если принять $D_{12}/T = \text{const}$:

$$g_1 = \frac{1}{x} \frac{M_1 PD_{12}}{RT} \ln \frac{1 - p_1/P}{1 - p_{1\text{ пов}}/P}.$$

Здесь $p_{1\text{ пов}}$ — давление пара у поверхности, равное давлению насыщения при температуре поверхности; p_1 — давление пара на расстоянии x от поверхности.

Для малых p_1/P с учетом того, что при таком условии $-\ln(1 - p_1/P) \approx p_1/P$, имеем

$$g_1 = \frac{1}{x} \frac{M_1 PD_{12}}{RT} \left(\frac{p_{1\text{ пов}}}{P} - \frac{p_1}{P} \right).$$

Все соотношения, полученные для g_1 с учетом стефановского потока, могут быть использованы для определения плотности потока пара при конденсации из смеси с неконденсирующимся газом. Стефановский поток будет при этом направлен к поверхности конденсации.

Оценим влияние стефановского потока при испарении. Отношение полного диффузионного потока пара (со стефановским потоком) к чисто диффузионному потоку

$$\beta = \frac{\ln \frac{1 - p_1/P}{1 - p_{1\text{пов}}/P}}{p_{1\text{пов}}/P - p_1/P}.$$

Для $p_1=0$ (в удалении от поверхности испарения) и $p_{1\text{пов}}/P=0,5$ получаем $\beta=1,4$. При $p_{1\text{пов}}=0,95$ отношение β возрастает до 3,2. При $p_{1\text{пов}}/P$, очень близких к единице, отношение β будет большим. В этом случае за счет стефановского потока будет обеспечен практически любой поток пара, который соответствует подводимому к поверхности испарения тепловому потоку, расходуемому на испарение.

Пример 3-5. Определить диффузионные потоки компонентов (с учетом стефановского потока) при гетерогенных реакциях на углеродной поверхности с изменением объема газов.

Решение. При гетерогенном горении углерода объем газовой фазы около углеродной поверхности может измениться за счет реакций:



Рассмотрим сначала случай, когда углерод сгорает с образованием окиси углерода (первая реакция), а углекислый газ отсутствует (восстановительной реакции по этой причине нет). Если окислителем служит воздух, то будем иметь трехкомпонентную систему: O_2 , CO , N_2 . Примем, что коэффициент диффузии D один и тот же для всех составляющих смеси (см. пример 3-2). По стехиометрии реакции молярный поток O_2 должен быть в два раза меньше молярного потока CO . Поток азота N_2 , не участвующего в реакции, должен быть равен нулю. Относя индекс 1 к кислороду, индекс 3 к окиси углерода и индекс 6 к азоту, запишем.

$$g'_1 = -\frac{D}{RT} \frac{dp_1}{dx} + w_{\text{C}} \frac{p_1}{RT} = -\frac{1}{2} g'_3 = \frac{1}{2} \frac{D}{RT} \frac{dp_3}{dx} - \frac{1}{2} w_{\text{C}} \frac{p_3}{RT},$$

$$g'_6 = -\frac{D}{RT} \frac{dp_6}{dx} + w_{\text{C}} \frac{p_6}{RT} = 0.$$

Из последнего уравнения получаем

$$w_{\text{C}} = \frac{D}{p_6} \frac{dp_6}{dx}.$$

Учитывая, что $p_6 = P - p_1 - p_3$, и используя выражение для g'_1 , после подстановки значения w_{C} найдем.

$$\frac{1}{p_6} \frac{dp_6}{dx} = \frac{1}{P + p_1} \frac{dp_1}{dx};$$

таким образом,

$$w_{\text{C}} = \frac{D}{P + p_1} \frac{dp_1}{dx}.$$

Теперь можно определить потоки:

$$g'_1 = - \frac{D}{RT} \frac{1}{1 + p_1/P} \frac{dp_1}{dx};$$

$$g'_3 = -2g'_1 = \frac{D}{RT} \frac{2}{1 + p_1/P} \frac{dp_1}{dx}.$$

В рассматриваемом случае стефановский поток, направленный от поверхности, приводит к уменьшению потока кислорода g'_1 , направленного к поверхности, в $(1 + p_1/P)$ раз и к изменению потока оксида углерода g'_3 , направленного от поверхности, в $\frac{2}{1 + p_1/P}$ раз. При малых p_1/P стефановский поток на диффузию кислорода практически не влияет, но соотношение $g'_3 = -2g'_1$ остается неизменным. При горении в воздухе максимальное значение p_1/P составляет 0,21, так что влияние стефановского потока не очень сильное. Обычно для упрощения расчетов поправками на стефановский поток пренебрегают. При повышенном содержании кислорода поправки возрастают и их необходимо принимать во внимание. Приведем численные оценки. При $p_1/P=0,1$ получаем $\frac{1}{1 + p_1/P} = 0,91$ вместо 1 и $\frac{2}{1 + p_1/P} = 1,82$ вместо 2.

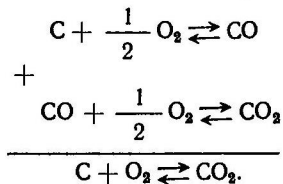
Однако при $p_1/P=0,5$ уже получаем $\frac{1}{1 + p_1/P} = 0,67$ вместо 1 и $\frac{2}{1 + p_1/P} = 1,34$ вместо 2.

Если газовая смесь состоит из CO_2 , CO и инертного газа (кислорода нет), а на углеродной поверхности протекает восстановительная реакция, то приведенные формулы описывают диффузионные потоки углекислого газа (вместо индекса 1 индекс 2) и окиси углерода (индекс 3) с учетом стефановского потока.

К данной главе рекомендуется литература [15, 20, 21, 25, 26, 30, 31, 32, 51, 56, 63, 64, 65, 68, 73].

Пример 4-1. Рассчитать, пользуясь данными табл. 4-1, константу равновесия K_p для реакции $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$.

Решение. Реакцию $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ можно представить как сумму реакций



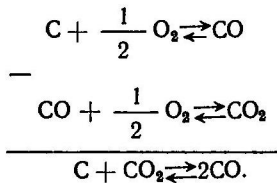
Следовательно, величина K_p для рассматриваемой реакции найдется как произведение значений K_p для реакций $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ и $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$. Результаты расчетов помещаем в таблицу:

T, K	300	1000	2000	3000
K_p для реакций				
$C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$	$5 \cdot 10^{68}$	$5 \cdot 10^{20}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^6$
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	$1,8 \cdot 10^{-21}$	2	$4,3 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^5$

Видно, что равновесие реакции $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO_2$ сильно смещено в сторону образования CO_2 .

Пример 4-2. Как и в предыдущем примере, рассчитать константу равновесия K_p для восстановительной реакции $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$.

Решение. Имеем



Таким образом, величина K_p для восстановительной реакции определяется как частное от деления K_p для реакции $C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$ на K_p для

реакции $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$. Результаты расчетов представлены на стр. 103

Равновесие в восстановительной реакции с ростом температуры сдвигается в сторону образования CO с поглощением теплоты

Пример 4-3. Рассчитать равновесную степень диссоциации водяного пара по реакции $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ при трех давлениях. 0,01 атм ($1,01 \times 10^3$ Па), 1 атм ($1,01 \cdot 10^5$ Па) и 100 атм ($1,01 \cdot 10^7$ Па). Газы считать идеальными

Решение. Рассмотрим диссоциацию $N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей H_2O при давлении P и температуре T . Пусть α — равновесная степень диссоциации H_2O , т. е. доля распавшихся молекул H_2O (при рассматриваемых условиях). После установления равновесия по реакции $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ в смеси останется

$N_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \alpha) N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей H_2O . Появятся $N_{\text{H}_2} = \alpha N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей H_2 и $N_{\text{O}_2} = (\alpha/2) N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей O_2 . Суммарное число молей будет $N_{\Sigma} = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{O}_2} = (1 + \alpha/2) N_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Молярные доли компонентов в смеси составят

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\Sigma} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha/2); \quad x_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2}/N_{\Sigma} = \alpha/(1 + \alpha/2);$$

$$x_{\text{O}_2} = N_{\text{O}_2}/N_{\Sigma} = \alpha/2/(1 + \alpha/2). \quad (4-6)$$

Подставляя эти молярные доли в соотношение типа (4-5) для реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

$$x_{\text{H}_2\text{O}}/(x_{\text{H}_2} x_{\text{O}_2}^{1/2}) = K_p P^{1/2}, \quad (4-7)$$

получаем

$$\alpha^3 - [3/(1 - K_p^2 P)] \alpha + 2/(1 - K_p^2 P) = 0. \quad (4-8)$$

При $K_p P \gg 1$ приближенно имеем $K_p^2 P \alpha^3 - 2 \approx 0$ или $\alpha \approx [2/(K_p^2 P)]^{1/3}$. С ростом $K_p P$ степень диссоциации α приближается к нулю.

Для малых $K_p P \ll 1$ уравнение (4-8) получает вид

$$\alpha^3 - 3(1 + K_p^2 P) \alpha + 2(1 + K_p^2 P) \approx 0.$$

В пределе при $K_p P \rightarrow 0$ $\alpha^3 - 3\alpha + 2 = 0$, чему соответствует $\alpha = 1$ (полная диссоциация). Для $K_p P = 1$ из уравнения (4-8) получаем $-3\alpha + 2 = 0$, т. е. $\alpha = 2/3$.

Для нахождения значений α при промежуточных значениях $K_p P$ необходимо решать кубическое уравнение (4-8). Результаты расчетов для разных температур при трех заданных давлениях представлены на рис. 4-1. Тепловыделение при горении водорода уменьшается за счет диссоциации водяного пара в $(1 - \alpha)$ раз (при данной температуре).

Результаты расчетов подтверждают сказанное ранее, что при температурах до 2000—2500 К равновесие сильно смещено в сторону образования H_2O (тем больше, чем выше давление). При температурах 3000—3500 К становится существенной диссоциация H_2O , сильнее проявляющаяся при низких давлениях. При давлении 0,01 атм диссоциация уже достаточно заметна при температуре 2500 К, а при температуре 3000 К степень диссоциации равна 0,2.

Определим еще степень диссоциации H_2O при наличии в смеси посторонних газов, не участвующих в рассматриваемой реакции. Пусть в исходной смеси к $N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей H_2O добавлено $N_{\text{N}_2}^0$ молей N_2 (считаем, что диссоциация N_2 отсутствует, так как для диссоциации N_2 нужны высокие температуры). Тогда суммарное число молей после частичной диссоциации H_2O

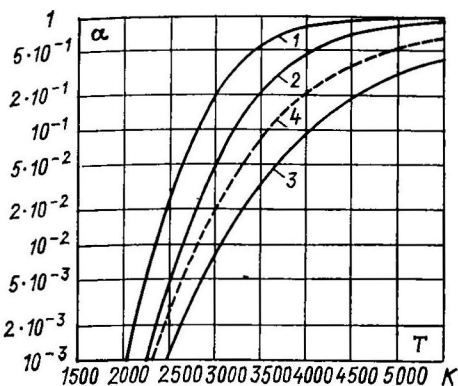


Рис. 4-1. Равновесная степень диссоциации водяного пара в зависимости от температуры и давления

1 — $P=1,01 \cdot 10^3$ Па; 2 — $P=1,01 \cdot 10^5$ Па;
3 — $P=1,01 \cdot 10^7$ Па; 4 — $P=1,01 \cdot 10^9$ Па
с добавкой азота, $\beta=10$

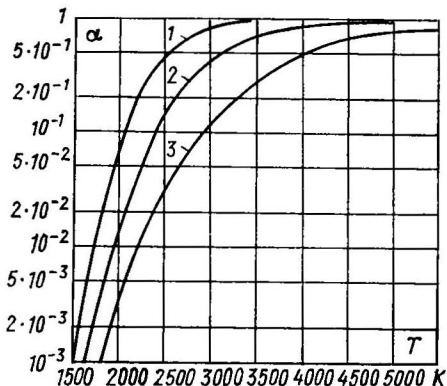


Рис. 4-2. Равновесная степень диссоциации углекислого газа в зависимости от температуры и давления

1 — $P=1,01 \cdot 10^3$ Па; 2 — $P=1,01 \cdot 10^5$ Па;
3 — $P=1,01 \cdot 10^7$ Па

$$N_{\Sigma} = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{O}_2} + N_{\text{N}_2}^0 = (1 + \alpha/2 + \beta) N_{\text{H}_2\text{O}}^0,$$

где $\beta = N_{\text{N}_2}^0 / N_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Определяем молярные доли компонентов:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha/2 + \beta); \quad x_{\text{O}_2} = \alpha/(1 + \alpha/2 + \beta);$$

$$x_{\text{O}_2} = (\alpha/2)/(1 + \alpha/2 + \beta).$$

После подстановки молярных долей в (4-7) получаем

$$2(1 - \alpha)^2(1 + \alpha/2 + \beta)/\alpha^3 = K_p^2 P, \quad (4-9)$$

где P — общее давление смеси (с учетом парциального давления азота).

Из кубического уравнения (4-9) следует, что с ростом содержания азота в смеси (с ростом β) при постоянном давлении P степень диссоциации водяного пара увеличивается. Равноценный результат получается и из уравнения (4-8), если под P понимать не общее давление в смеси, а только суммарное давление H_2O , H_2 и O_2 .

На рис. 4-1 приведена кривая α в функции температуры (4) для общего давления $P=100$ атм= $1,01 \cdot 10^7$ Па и $\beta=10$. Видно, что α существенно увеличивается по сравнению со случаем, когда $\beta=0$ (отсутствие азота).

Итак, при небольших содержаниях H_2O , H_2 и O_2 в смесях диссоциация H_2O будет существенной и при высоких общих давлениях. Введение избыточных количеств водорода и кислорода будет понижать диссоциацию водяного пара. Пусть исходная смесь состоит из $N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ молей H_2O , $N_{\text{H}_2}^0$ молей H_2 и $N_{\text{O}_2}^0$ молей O_2 . Поступая, как в предыдущих случаях, получаем

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha/2 + \gamma + \delta}; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{\alpha + \gamma}{1 + \alpha/2 + \gamma + \delta};$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha/2 + \delta}{1 + \alpha/2 + \gamma + \delta},$$

где $\gamma = N_{\text{H}_2}^0 / N_{\text{H}_2\text{O}}^0$, $\delta = N_{\text{O}_2}^0 / N_{\text{H}_2\text{O}}^0$.

Далее, используя соотношение (4-7), получим уравнение

$$\frac{(1 + \alpha/2 + \gamma + \delta)^{1/2} (1 - \alpha)}{(\alpha + \gamma)(\alpha/2 + \delta)^{1/2}} = K_p P^{1/2}. \quad (4-10)$$

Из решения этого кубического уравнения находим, что α — степень диссоциации исходного водяного пара — тем меньше, чем больше величины γ и δ . Так, например, когда α не очень сильно отличается от единицы, имеем

$$\frac{\left(1 + \frac{1}{2} + \gamma + \delta\right)^{1/2} (1 - \alpha)}{(1 + \gamma)\left(\frac{1}{2} + \delta\right)^{1/2}} \approx K_p P^{1/2}.$$

Отсюда получаем $\alpha \approx 1 - K_p [P/(3A)]^{1/2}$,

где

$$A = [1/2 + (\gamma + \delta)/3] / [(1 + \gamma)^2 (1/2 + \delta)].$$

При $\gamma = \delta = 0$ получаем $A = 1$. При $\gamma > 0$ или $\delta > 0$ имеем $A < 1$, т. е. степень диссоциации α уменьшается. Например, при $\gamma = 2$ и $\delta = 0$ $A = 7/27$. Для получения той же степени диссоциации, что и при $\gamma = \delta = 0$, требуются более низкие давления или более высокие температуры. Расчеты для тех или иных конкретных случаев при произвольных α (от 0 до 1) можно провести, решая уравнение (4-10).

Пример 4-4. Рассчитать равновесную степень диссоциации углекислого газа по реакции $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ при тех же условиях, что и в предыдущем примере.

Решение. Обозначая через α степень диссоциации CO_2 и делая те же преобразования, что и в предыдущем примере, получим кубическое уравнение (4-8), куда теперь будет входить константа равновесия K_p для реакции $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$.

Результаты расчетов с использованием данных табл. 4-1 представлены на рис. 4-2. Как видно, диссоциация CO_2 начинается при более низких температурах, чем диссоциация H_2O .

Введение в смесь газов, не участвующих в реакции, повышает степень диссоциации, если общее давление сохраняется. Введение избыточных количеств окиси углерода и кислорода уменьшает степень диссоциации.

В рассмотренных примерах не учитываются приводящие к повышению α диссоциация O_2 , H_2 и реакция $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \frac{1}{2} \text{H}_2$. В продуктах сгорания топлив могут одновременно присутствовать CO_2 , CO , H_2O , H_2 , NO , N_2 , и расчет химического равновесия весьма сложен. Однако разработаны приближенные приемы решения соответствующих систем уравнений, значительно облегчающие вычисления.

К данной главе рекомендуется литература [13, 24, 49, 51, 58, 59, 76]