

Андрей Юрьевич Шенкаренко родился в 1980 г., окончил в 2003 г. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Аспирант кафедры “Физика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 7 научных работ в области магнитооптики и оптики фотонных кристаллов.

A.Yu. Shenkarenko (b. 1980) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2003. Post-graduate of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 7 publications in the field of magneto-optics and optics of photon crystals.

## ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.633

Ю. М. Г р и ш и н

### О РАСЧЕТЕ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

*С использованием закона действующих масс получены алгебраические формулы для расчета теплоемкостей химически реагирующей газовой смеси. Показано, что реакционная часть теплоемкостей может быть представлена в виде квадратичного многочлена относительно тепловых эффектов реакций, протекающих в газе, с коэффициентами, зависящими от стехиометрических коэффициентов реакций и равновесных значений мольных долей компонентов смеси. Полученные формулы могут быть использованы при расчетах теплоемкостей химически реагирующих газовых смесей.*

Равновесный состав химически реагирующей газовой смеси может быть рассчитан либо на основании закона действующих масс, либо из условия экстремума одной из характеристических функций [1]. При известном составе смеси легко рассчитываются все аддитивные характеристики (полные внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$  и т.д.) системы. Однако определенные трудности возникают при вычислении теплоемкостей  $C_V = (\partial U / \partial T)_V$  и  $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ , связанные с необходимостью дифференцирования  $U$  и  $H$  по температуре. При этом точность значений теплоемкостей, найденных методом численного дифференцирования, существенно зависит от величины шага  $\Delta T$ . Поэтому теплоемкости следует рассчитывать, используя алгебраические формулы.

Рассмотрим смесь идеальных газов из  $N$  компонентов с химическими формулами  $B_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), в которой могут протекать  $L$  химических реакций:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{iq} B_i = 0, \quad q = 1, 2, \dots, L. \quad (1)$$

Здесь  $\nu_{iq}$  — стехиометрический коэффициент  $i$ -го компонента в  $q$ -й реакции. При определенных температуре  $T$  и объеме  $V$  (или давлении  $p$ ) газовая смесь находится в термодинамически равновесном состоянии с известными значениями чисел молей компонентов  $X_i(T, V)$ . Каждая  $q$ -я реакция характеризуется своими величинами удельных (мольных) тепловых эффектов при  $V = \text{const} - \Delta\tilde{U}_q$  и  $p = \text{const} - \Delta\tilde{H}_q$ , константы равновесия  $K_{X_q}(T, V)$  и меры реакции  $\xi_q(T, V)$ . Напомним, что мерой  $q$ -й реакции (1) называется [2] отношение величины изменения числа молей  $i$ -го компонента  $\Delta X_i^{(q)}$  при протекании  $q$ -й реакции к его стехиометрическому коэффициенту  $\nu_{iq}$ , т.е.  $\xi_q = \Delta X_i^{(q)} / \nu_{iq}$ .

Полная теплоемкость  $C_V$  при постоянном объеме такой системы рассчитывается как

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \sum_{i=1}^N X_i \mu C_{Vi} + \sum_{i=1}^N \tilde{U}_i \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_V, \quad (2)$$

где  $\mu C_{Vi} = \left( \partial \tilde{U}_i / \partial T \right)_V$  и  $\tilde{U}_i$  — соответственно удельные (мольные) значения теплоемкости и внутренней энергии  $i$ -го компонента смеси.

Первое слагаемое  $\sum_{i=1}^N X_i \mu C_{Vi}$  является аддитивной (иногда ее называют “замороженной”) частью полной теплоемкости смеси. Второе слагаемое в формуле (2), содержащее производные по температуре от  $X_i(T, V)$ , учитывает затраты теплоты на изменение состава смеси в результате протекания химических процессов (1) и может быть названо “реакционной” составляющей теплоемкости:

$$C_V^{\text{реак}} = \sum_{i=1}^N \tilde{U}_i \left( \frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_V. \quad (3)$$

Для расчета  $C_V^{\text{реак}}$  воспользуемся законом действующих масс [2], записав его в виде системы  $L$  уравнений ( $q = 1, 2, \dots, L$ )

$$\sum_{i=1}^N \nu_{iq} \ln X_i = \sum_{i=1}^N \nu_{iq} \ln \left( X_i^{(0)} + \sum_{q=1}^L \nu_{iq} \xi_q \right) = \ln K_{X_q}, \quad (4)$$

где  $X_i^{(0)}$  — начальное значение числа молей  $i$ -го компонента, связанное с равновесным числом молей  $X_i$  через меру реакции  $\xi_q$ :

$$X_i = X_i^{(0)} + \sum_{q=1}^L \nu_{iq} \xi_q. \quad (5)$$

Продифференцировав выражение (4) по  $T$  при  $V = \text{const}$  и учиты-

вая соотношение [2]

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \ln K_{Xq} \right)_V = \frac{\Delta \tilde{U}_q}{R_0 T^2},$$

получим систему из  $L$  линейных алгебраических уравнений с  $L$  неизвестными  $\xi'_k = (\partial \xi_k / \partial T)_V$  ( $k = 1, 2, \dots, L$  – индекс суммирования):

$$\sum_{k=1}^L \xi'_k \alpha_{qk} = X \frac{\Delta \tilde{U}_q}{R_0 T^2}, \quad (6)$$

где  $\alpha_{qk} = \sum_{i=1}^N \frac{\nu_{iq} \nu_{ik}}{r_i}$ ,  $X = \sum_{i=1}^N X_i$  – полное число молей,  $r_i = X_i / X$  – мольная доля  $i$ -го компонента в смеси.

Решение линейной системы (6) позволяет определить  $L$  неизвестных значений  $\xi'_k$  и далее, учитывая выражение (5) и соотношение  $\Delta \tilde{U}_k = \sum_{i=1}^N \nu_{ik} \tilde{U}_{ik}$ , рассчитать реакционную часть мольной теплоемкости смеси (3) как

$$\mu C_V^{\text{реак}} = \frac{C_V^{\text{реак}}}{X} = \sum_{i=1}^N \tilde{U}_i \sum_{k=1}^L \frac{\nu_{ik} \xi'_k}{X} = \sum_{k=1}^L \frac{\xi'_k}{X} \Delta \tilde{U}_k. \quad (7)$$

Используя правило Крамера при решении системы (6), формулу (7) можно записать в окончательном виде:

$$\mu C_V^{\text{реак}} = \frac{D_\alpha^{-1}}{R_0 T^2} \sum_{k=1}^L \Delta \tilde{U}_k \sum_{q=1}^L A_{qk} \Delta \tilde{U}_q, \quad (8)$$

где  $D_\alpha = \det[\alpha_{qk}]$  – определитель системы (6),  $A_{qk}$  – алгебраическое дополнение элемента  $\alpha_{qk}$  в определителе  $D_\alpha$ .

Аналогично нетрудно получить алгебраическую формулу для расчета реакционной составляющей теплоемкости смеси  $\mu C_p^{\text{реак}} = \sum r_i \left( \partial \tilde{H}_i / \partial T \right)_p$  при  $p = \text{const}$ :

$$\mu C_p^{\text{реак}} = \frac{D_\beta^{-1}}{R_0 T^2} \sum_{k=1}^L \Delta \tilde{H}_k \sum_{q=1}^L B_{qk} \Delta \tilde{H}_q, \quad (9)$$

где  $D_\beta$  – определитель квадратной матрицы с элементами  $\beta_{qk} = \alpha_{qk} - \sum_{i=1}^N \nu_{iq} \sum_{i=1}^N \nu_{ik}$ ,  $B_{qk}$  – алгебраическое дополнение элемента  $\beta_{qk}$  в определителе  $D_\beta$ .

Как видно из формул (8) и (9), реакционные составляющие теплоемкостей могут быть представлены в виде квадратичных многочленов относительно соответствующих тепловых эффектов реакций, протекающих в газе, с коэффициентами, зависящими от стехиометрических коэффициентов реакций и равновесных значений мольных долей компонентов смеси.

Для частного случая, когда в газовой смеси из  $N$  компонентов протекает лишь одна ( $L = 1$ ) химическая реакция  $\sum_{i=1}^N \nu_i B_i = 0$ , формулы (8), (9) имеют наиболее простой вид:

$$\mu C_V^{\text{реак}} = \left( \sum_{i=1}^N \frac{\nu_i^2}{r_i} \right)^{-1} \frac{\Delta \tilde{U}^2}{R_0 T^2};$$

$$\mu C_p^{\text{реак}} = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\nu_i^2}{r_i} - \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \right)^2 \right]^{-1} \frac{\Delta \tilde{H}^2}{R_0 T^2}. \quad (10)$$

Формулы (10) наглядно отражают все основные особенности поведения теплоемкости химически реагирующего газа. Например, из выражений (10) явно следует, что “реакционная” часть теплоемкости всегда положительна, т.е. не зависит от знака теплового эффекта и характера изменения числа молей в реакции (т.е. от знака  $\sum \nu_i$ ).

При температурах, когда химическая реакция практически не протекает и равновесные значения  $r_i$  либо продуктов (т.е. компонентов с  $\nu_i > 0$ ), либо реагентов ( $\nu_i < 0$ ) стремятся к нулю, то, как следует из формул (10), реакционные составляющие теплоемкостей прямо пропорциональны минимальной мольной доле  $(r_i)_{\min}$  соответствующего компонента системы и при  $(r_i)_{\min} \rightarrow 0$  становятся малыми по сравнению с аддитивными частями  $\mu C_V^{\text{адд}} = \sum_{i=1}^N r_i \mu C_{Vi}$  и  $\mu C_p^{\text{адд}} = \sum_{i=1}^N r_i \mu C_{pi}$ .

Теплоемкость достигает максимальных значений в области температур  $T \sim T_{\text{эф}}$ , когда реакция протекает с максимальной эффективностью и мольные доли реагирующих веществ одного порядка, т.е.  $r_i \sim \bar{r} \sim 1/N$ . Тогда, в соответствии с выражениями (10), для оценки  $(\mu C_V^{\text{реак}})_{\max}$  справедлива формула

$$(\mu C_V^{\text{реак}})_{\max} \approx \frac{R_0}{N \sum_{i=1}^N \nu_i^2} \left( \frac{\Delta \tilde{U}_1}{R_0 T_{\text{эф}}} \right)^2.$$

Используя выражения (10) можно записать обобщенную формулу Майера, определяющую разность теплоемкостей при постоянных давлении и объеме для идеальной газовой смеси, в которой протекает одна химическая реакция:

$$\mu C_p - \mu C_V = R_0 \left[ 1 + \vartheta(T, V) \left( \sum_{i=1}^n \nu_i \right) \right], \quad (11)$$

где

$$\vartheta(T, V) = \frac{2\lambda + \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \right) \left[ 1 + \frac{\lambda^2}{\sum_{i=1}^N \frac{\nu_i^2}{r_i}} \right]}{\sum_{i=1}^N \frac{\nu_i^2}{r_i} - \left( \sum_{i=1}^N \nu_i \right)^2}, \quad \lambda(T) = \frac{\Delta \tilde{U}(T)}{R_0 T}.$$

Как видно из соотношения (11), если для протекающей в газовой смеси реакции  $\sum_{i=1}^n \nu_i = 0$ , то классическая формула Майера  $\mu C_p - \mu C_V = R_0$  справедлива и для химически реагирующего газа. Если реакция в газовой смеси сопровождается изменением числа молей компонентов  $\left( \sum_{i=1}^n \nu_i \neq 0 \right)$ , то разность удельных мольных теплоемкостей является функцией температуры газа и его объема (или давления).

В качестве еще одного примера рассчитаем теплоемкости идеальной атомарной плазмы в области температур, при которых в смеси протекают две химические реакции:

$$B_e - B + B^+ = 0, \quad (12a)$$

$$B_e - B^+ + B^{2+} = 0, \quad (12б)$$

где  $B_e$ ,  $B$ ,  $B^+$ ,  $B^{2+}$  — химические символы соответственно свободных электронов, нейтральных атомов, однозарядных и двухзарядных ионов, равновесные мольные доли которых обозначим соответственно  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$ ,  $r_4$ .

Согласно формуле (8) выражение для реакционной части теплоемкости такой смеси будет иметь вид

$$\mu C_V^{\text{реак}} = \frac{1}{R_0 T^2} \frac{\alpha_{11} \Delta \tilde{U}_2^2 + \alpha_{22} \Delta \tilde{U}_1^2 - 2\alpha_{12} \Delta \tilde{U}_1 \Delta \tilde{U}_2}{D_\alpha}, \quad (13)$$

где  $\Delta\tilde{U}_1$ ,  $\Delta\tilde{U}_2$  – тепловые эффекты реакций (12а) и (12б);  $D_\alpha = \alpha_{11}\alpha_{22} - \alpha_{12}^2$ ; элементы квадратной матрицы  $\alpha_{qk}$  рассчитываются через равновесные мольные доли компонентов:

$$\alpha_{11} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3}; \quad \alpha_{22} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_4}; \quad \alpha_{12} = \alpha_{21} = \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_3}.$$

Формула (13) позволяет не только строго рассчитать  $\mu C_V^{\text{реак}}$ , но и дает возможность провести аналитическое исследование особенностей поведения теплоемкости в различных предельных ситуациях.

В заключение отметим, что при значительном числе  $L$  реакций, протекающих в смеси, пользоваться непосредственно формулами (8) и (9), полученными с использованием правила Крамера при решении системы (6), нецелесообразно. Решение линейной системы (6) относительно неизвестных  $y_k = \xi'_k/X$  эффективнее реализовать с использованием численных методов [3] и далее по формуле (7) рассчитать теплоемкость.

Таким образом, полученные формулы (8), (9) сводят задачу расчета теплоемкостей к простым алгебраическим соотношениям, которые могут быть использованы как при аналитическом исследовании особенностей поведения, так и при численных расчетах теплоемкостей химически реагирующих газовых систем.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б е л о в Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный Мир, 2002. – 184 с.
2. Т е х н и ч е с к а я термодинамика. Под ред. В.И. Крутова. – М.: Высш. школа., 1991. – 384 с.
3. С а м а р с к и й А. А., Г у л и н А. В. Численные методы. – М.: Наука, 1989. – 430 с.

Статья поступила в редакцию 3.02.2006

Юрий Михайлович Гришин родился в 1949 г., окончил МВТУ им. Н.Э. Баумана в 1972 г. Д-р техн. наук, профессор кафедры “Теплофизика” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 100 научных работ в области теплофизики и газовой динамики.

Yu.M. Grishin (1949) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 1972. D. Sc. (Eng.), professor of “Thermal Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 100 publications in the field of thermal physics and gasdynamics.