

## 2. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОВ

Таблицы термодинамических свойств газов в идеально-газовом состоянии составлены для веществ, наиболее часто встречающихся при расчетах процессов в теплоэнергетическом оборудовании и, в частности, входящих в состав продуктов сгорания топлив. В их число входят: азот  $N_2$ , кислород  $O_2$ , оксид углерода  $CO$ , диоксид углерода  $CO_2$ , воздух, водяной пар  $H_2O$ , диоксид серы  $SO_2$ , атмосферный азот  $N_2^{atm}$ , оксид азота  $NO$ , диоксид азота  $NO_2$ , водород  $H_2$ , аргон  $Ar$ , а также смеси на их основе. Основу расчета свойств составляют уравнения для изобарной теплоемкости, имеющие единую для всех газов форму [13]

$$\frac{c_p}{R} = \sum_{i=0}^6 a_i \cdot \tau^i + \sum_{i=7}^{12} a_i \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{i-6}, \quad (36)$$

где  $\tau = T / T^*$ ;  $T^* = 1000 \text{ К}$ ;  $a_i$  – массив коэффициентов, специфичный для каждого газа;  $R = 8,31451 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная. Значения коэффициентов  $a_i$  для всех веществ, кроме водяного пара и одноатомных газов, определенные для интервала температур  $200 \div 2500 \text{ К}$  по данным [14] методом наименьших квадратов в [13], приведены в табл. 23.

Таблица 23. Значения коэффициентов  $a_i$  уравнения (36)

$i$	$a_i$		
	$N_2$	$O_2$	$CO$
0	$-0,929\ 842\ 51 \cdot 10^1$	$0,171\ 901\ 27 \cdot 10^2$	$0,586\ 279\ 34 \cdot 10^1$
1	$0,200\ 074\ 76 \cdot 10^2$	$-0,115\ 509\ 76 \cdot 10^2$	$0,344\ 318\ 24 \cdot 10^1$
2	$-0,167\ 634\ 88 \cdot 10^2$	$0,700\ 569\ 96 \cdot 10^1$	$-0,483\ 829\ 92 \cdot 10^1$
3	$0,869\ 037\ 87 \cdot 10^1$	$-0,286\ 214\ 29 \cdot 10^1$	$0,305\ 126\ 15 \cdot 10^1$
4	$-0,275\ 106\ 86 \cdot 10^1$	$0,793\ 180\ 27$	$-0,106\ 530\ 2 \cdot 10^1$
5	$0,487\ 938\ 73$	$-0,133\ 925\ 54$	$0,199\ 268\ 9$
6	$-0,371\ 677\ 58 \cdot 10^{-1}$	$0,102\ 091\ 72 \cdot 10^{-1}$	$-0,156\ 122\ 48 \cdot 10^{-1}$
7	$0,403\ 872\ 89 \cdot 10^1$	$-0,896\ 759\ 7 \cdot 10^1$	$-0,484\ 017\ 46 \cdot 10^1$
8	$-0,307\ 811\ 29$	$0,337\ 964\ 19 \cdot 10^1$	$0,300\ 516\ 34 \cdot 10^1$

9	-0,190 906 02	-0,765 131 47	-0,972 603 73
10	0,646 539 3·10 <sup>-1</sup>	0,103 408 06	0,177 235 71
11	-0,827 368 89·10 <sup>-2</sup>	-0,770 905 28·10 <sup>-2</sup>	-0,172 724 62·10 <sup>-1</sup>
12	0,397 723 73·10 <sup>-3</sup>	0,244 081 74·10 <sup>-3</sup>	0,702 189 24·10 <sup>-3</sup>
<i>a<sub>i</sub></i>			
<i>i</i>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>
0	-0,181 887 31·10 <sup>1</sup>	3,104 096 012 360 35·10 <sup>1</sup>	0,129 839 174 ·10 <sup>2</sup>
1	0,129 030 22·10 <sup>2</sup>	-3,914 220 804 608 69·10 <sup>1</sup>	-0,709 755 23·10 <sup>1</sup>
2	-0,966 348 64·10 <sup>1</sup>	3,796 952 772 335 75·10 <sup>1</sup>	0,544 337 43·10 <sup>1</sup>
3	0,422 518 79·10 <sup>1</sup>	-2,183 749 109 522 84·10 <sup>1</sup>	-0,268 556 52·10 <sup>1</sup>
4	-0,104 216 4·10 <sup>1</sup>	7,422 514 945 663 39	0,832 200 03
5	0,126 835 15	-1,381 789 296 094 70	-0,146 907 38
6	-0,499 396 75·10 <sup>-2</sup>	1,088 070 675 714 54·10 <sup>-1</sup>	0,112 605 96·10 <sup>-1</sup>
7	0,249 502 42·10 <sup>1</sup>	-1,207 711 768 485 89·10 <sup>1</sup>	-0,286 950 81·10 <sup>1</sup>
8	-0,827 237 5	3,391 050 788 517 32	-0,218 898 87
9	0,153 724 81	-5,845 209 799 550 60·10 <sup>-1</sup>	0,359 745 71
10	-0,158 612 43·10 <sup>-1</sup>	5,899 308 464 880 82·10 <sup>-2</sup>	-0,921 499 06·10 <sup>-1</sup>
11	0,860 171 5·10 <sup>-3</sup>	-3,129 700 014 158 82·10 <sup>-3</sup>	0,999 731 32·10 <sup>-2</sup>
12	-0,192 221 65·10 <sup>-4</sup>	6,574 607 409 817 57·10 <sup>-5</sup>	-0,395 684 72·10 <sup>-3</sup>
<i>a<sub>i</sub></i>			
<i>i</i>	Воздух	N <sub>2</sub> <sup>atm</sup>	NO
0	-3,621 711 685 549 44	-9,151 414 753 389 44	0,175 129 75·10 <sup>2</sup>
1	13,187 868 573 771 7	1,976 125 851 317 17·10 <sup>1</sup>	-0,102 326 06·10 <sup>2</sup>
2	-11,610 026 578 29	-1,655 656 033 537 ·10 <sup>1</sup>	0,530 907 7·10 <sup>1</sup>
3	6,180 015 508 567 1	8,582 717 326 577 1	-0,175 635 8·10 <sup>1</sup>
4	-1,979 960 239 244 62	-2,716 849 515 097 62	0,344 692 68
5	0,352 570 060 264 284	4,818 434 133 542 84·10 <sup>-1</sup>	-0,335 616 91·10 <sup>-1</sup>
6	-0,026 853 107 411 115	-3,670 138 824 406 46·10 <sup>-2</sup>	0,907 484 82·10 <sup>-3</sup>
7	1,268 802 269 940 69	3,988 578 883 630 69	-0,107 160 17·10 <sup>2</sup>
8	4,692 606 135 744 16·10 <sup>-1</sup>	-3,040 182 254 025 84·10 <sup>-1</sup>	0,471 476 53·10 <sup>1</sup>
9	-3,095 695 821 567 29·10 <sup>-1</sup>	-1,885 279 320 687 29·10 <sup>-1</sup>	-0,122 880 23·10 <sup>1</sup>
10	7,215 349 082 488 6·10 <sup>-2</sup>	6,384 931 259 558 6·10 <sup>-2</sup>	0,187 875 65
11	-8,073 715 535 663 51·10 <sup>-3</sup>	-8,170 635 044 763 51·10 <sup>-3</sup>	-0,154 041 04·10 <sup>-1</sup>
12	3,615 500 661 775 88·10 <sup>-4</sup>	3,927 635 159 640 88·10 <sup>-4</sup>	0,513 481 54·10 <sup>-3</sup>
<i>a<sub>i</sub></i>			
<i>i</i>	NO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar, Ne
0	0,228 977 99·10 <sup>2</sup>	2,687 424 610 561 12·10 <sup>1</sup>	2,5
1	-0,157 333 98·10 <sup>2</sup>	-3,285 993 228 265 49·10 <sup>1</sup>	0

2	$0,105\ 959\ 66 \cdot 10^2$	$2,925\ 807\ 989\ 996\ 86 \cdot 10^1$	0
3	$-0,472\ 296\ 8 \cdot 10^1$	$-1,590\ 752\ 702\ 904\ 00 \cdot 10^1$	0
4	$0,133\ 483\ 53 \cdot 10^1$	5,226 998 623 842 58	0
5	-0,213 156 07	$-9,561\ 045\ 371\ 638\ 82 \cdot 10^{-1}$	0
6	$0,146\ 085\ 61 \cdot 10^{-1}$	$7,487\ 143\ 735\ 399\ 27 \cdot 10^{-2}$	0
7	$-0,104\ 087\ 05 \cdot 10^2$	$-1,067\ 787\ 689\ 308\ 99 \cdot 10^1$	0
8	$0,306\ 610\ 19 \cdot 10^1$	3,070 996 014 161 86	0
9	-0,492 853 32	$-5,063\ 664\ 072\ 924\ 04 \cdot 10^{-1}$	0
10	$0,376\ 176\ 93 \cdot 10^{-1}$	$3,435\ 824\ 785\ 958\ 44 \cdot 10^{-2}$	0
11	$-0,570\ 525\ 8 \cdot 10^{-3}$	$1,160\ 442\ 764\ 887\ 24 \cdot 10^{-3}$	0
12	$-0,462\ 130\ 31 \cdot 10^{-4}$	$-2,075\ 091\ 791\ 174\ 32 \cdot 10^{-4}$	0

Согласование значений изобарной теплоемкости, рассчитываемых по уравнению (36), с другими данными характеризуется следующими величинами:

- *Кислород*. Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,67 \cdot 10^{-5}$ , расхождения с данными [15], охватывающими диапазон температур до 1500 К, не превышают 0,01%, а с данными [16] во всем диапазоне температур не превышают 0,003%.
- *Азот*. Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,23 \cdot 10^{-4}$ , расхождение с данными [17], охватывающими диапазон температур до 1500 К, не превышает 0,03%, а с данными [16] не превышают 0,016%.
- *Оксид углерода*. Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,19 \cdot 10^{-4}$ , а расхождения с данными [16] не превышают 0,04%.
- *Диоксид углерода*. Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,60 \cdot 10^{-4}$ , расхождения с данными [18], охватывающими диапазон температур до 1300 К, не превышают 0,1%, а с данными [16] не превышают 0,04%.

- *Воздух.* Состав воздуха принят по [19]. В него входят, % (об):
  - азот – 78,03;
  - кислород – 20,99;
  - аргон – 0,94;
  - водород – 0,01;
  - диоксид углерода – 0,04.

Коэффициенты уравнения (36) получены суммированием коэффициентов для компонентов с учетом их концентрации. Расхождения с данными [20] при температурах до 2000 К не превышают 0,02%, а с данными [19] не превышают 0,06%.

- *Азот атмосферный.* В состав входят [19], % (об): азот – 98,76, аргон – 1,19, водород – 0,01, диоксид углерода – 0,04. Коэффициенты уравнения (36) получены суммированием коэффициентов для компонентов с учетом их концентрации.
- *Водяной пар.* Уравнение (36) описывает исходные данные [21] со среднеквадратической погрешностью  $0,32 \cdot 10^{-2}$ . Расхождения значений изобарной теплоемкости с данными [1, 2] при температурах до 1200 К не превышают 0,1%, а при температурах до 2500 К – 0,55%.
- *Оксид азота.* Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,80 \cdot 10^{-5}$ , расхождения с данными [16] не превышают 0,04%.
- *Диоксид азота.* Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,54 \cdot 10^{-5}$ .
- *Диоксид серы.* Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $0,44 \cdot 10^{-5}$ , а расхождения с данными [16] не превышают 0,01%.

- *Водород*. Среднеквадратичное относительное отклонение от исходных величин [14] составляет  $1,5 \cdot 10^{-5}$ .

Выражения для расчета других калорических свойств газов получены на основе уравнения (36) при использовании известных термодинамических соотношений. Так выражение для расчета энтальпии имеет следующий вид:

$$\frac{h}{R} = T^* \cdot \left[ \sum_{i=0}^6 \frac{a_i}{i+1} \cdot \tau^{i+1} + a_7 \cdot \ln(\tau) + \sum_{i=8}^{12} \frac{a_i}{7-i} \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{i-7} \right] + h_{int}, \quad (37)$$

где  $h_{int}$  – константа интегрирования, определяемая по данным [14].

Стандартная энтропия при давлении  $p_0 = 100$  кПа вычисляется по выражению

$$\frac{s^0}{R} = a_0 \cdot \ln(\tau) + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{a_i}{i} \cdot \tau^i\right) + \sum_{i=7}^{12} \frac{a_i}{6-i} \cdot \left(\frac{1}{\tau}\right)^{i-6} + s_{int}, \quad (38)$$

в котором  $s_{int}$  – константа интегрирования определена по данным [14] с учетом изменения значения стандартного давления  $p_0 = 101,325$  кПа на современное  $p_0 = 100$  кПа. Значения констант интегрирования приведены в табл. 24.

В качестве точки отсчета энтальпии и энтропии при определении констант интегрирования для уравнений (37) и (38) по данным из [14] выбрана температура 0 К ( $-273,15$  °C).

Таблица 24. Константы интегрирования уравнений (37) и (38)

Газ	$h_{int}$ , К	$s_{int}$
N <sub>2</sub>	0,642 444 280 731 847 1·10 <sup>4</sup>	0,173 517 652 182 187 0·10 <sup>2</sup>
O <sub>2</sub>	-0,636 757 581 315 035 2·10 <sup>4</sup>	0,306 162 732 317 784 7·10 <sup>2</sup>
CO	-0,327 354 839 729 712 5·10 <sup>3</sup>	0,227 754 421 628 022 7·10 <sup>2</sup>
CO <sub>2</sub>	0,210 820 700 251 784 2·10 <sup>4</sup>	0,252 735 269 538 996 7·10 <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O	-0,124 999 428 562 106 1·10 <sup>5</sup>	0,432 689 951 816 468 0·10 <sup>2</sup>
SO <sub>2</sub>	-0,538 977 253 473 185 9·10 <sup>4</sup>	0,389 709 869 171 538 1·10 <sup>2</sup>
Воздух	0,367 599 236 881 727 5·10 <sup>4</sup>	0,207 488 039 619 087 3·10 <sup>2</sup>

N <sub>2</sub> <sup>atm</sup>	0,634 454 421 799 691 9·10 <sup>4</sup>	0,174 767 434 544 636 3·10 <sup>2</sup>
NO	-0,585 350 532 510 817 5·10 <sup>4</sup>	0,292 509 485 980 730 5·10 <sup>2</sup>
NO <sub>2</sub>	-0,961 827 638 819 724 1·10 <sup>4</sup>	0,381 214 586 800 469 4·10 <sup>2</sup>
Ar	-0,514 631 950 649 118 2·10 <sup>-1</sup>	0,216 484 353 829 402 6·10 <sup>2</sup>
Ne	-0,514 631 950 649 118 2·10 <sup>-1</sup>	0,206 239 613 008 837 1·10 <sup>2</sup>
H <sub>2</sub>	-0,107 816 889 979 199 1·10 <sup>5</sup>	0,330 939 956 791 037 8·10 <sup>2</sup>

Для расчета термодинамических свойств смеси газов используются соотношения (36)–(38). При этом коэффициенты определяются как

$$a_{i,mix} = \sum_{j=1}^N x_j \cdot a_{i,j}; \quad (39)$$

$$h_{int,mix} = \sum_{j=1}^N x_j \cdot h_{int,j}; \quad (40)$$

$$s_{int,mix} = \sum_{j=1}^N x_j \cdot s_{int,j}, \quad (41)$$

где  $x_j$  – молярная (или объемная) доля  $j$ -го газа, входящего в смесь, состоящую из  $N$  газов;  $a_{i,j}$  –  $i$ -й коэффициент  $j$ -го газа.

В уравнение (38) для расчета энтропии добавляется член, выражающий изменение энтропии при смешении газов:

$$\Delta s_{0,mix} = - \sum_{j=1}^N x_j \cdot \ln(x_j). \quad (42)$$