

氢-空气燃烧产物的 化学平衡成分与热力学性质表

熊尚义 陈 本 編

(内部资料)

科学出版社

内 容 简 介

本书以氢-空气作为喷气推进机的工质计算了燃烧产物的化学平衡成分和焓、熵、分子量、比热以及平衡等熵指数等热力性质。为了尽可能满足在设计上采用不同燃烧方案和飞行条件的推进机要求,选用了下列独立参数范围:

温度: $1600-5000^{\circ}\text{K}$,

压力: $0.001-100\text{ ata}$,

混气当量比: $0.5-10$ 。

本书可供喷气推进机的设计与研究人员以及有关高等院校相应专业师生参考。

氢-空气燃烧产物的 化学平衡成分与热力学性质表

熊尚义 陈 本 编

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街117号

北京市书刊出版业营业登记证出字第061号

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行

*

1965年11月第一版 开本: 787×1092 1/16

1965年11月第一次印刷 印张: $17\frac{3}{4}$

印数: 1-750 字数: 409,000

统一书号: 15031·218

本社书号: 3357·15-6

定 价: 2.70 元

前 言

航空和星际航行科学的发展对喷气推进技术提出了更高的要求。目前世界各国正在探索各种新型推进机组和燃料方案。本表选择“氢-空气”作为推进机工质进行了燃烧产物的计算。采用这种工质是有可能的,并且愈来愈具有现实意义^{[1-4]*}。

本表计算的工况范围包括:燃烧产物中两倍氢原子数与氧原子数的比值(简称混气当量比)从0.5到10;燃烧产物的压力从0.001到100绝对大气压;燃烧产物的绝对温度从1600°K到5000°K。计算结果表达为高温燃气的化学平衡成分及热力学性质。

本表由熊尚义、陈本同志负责编制,并经吴承康先生审阅;参加校核、整理工作的有张孝谦、赵士惠、孙秀蝉、庞明珠等同志。

本表的数值计算工作是委托中国科学院计算技术研究所BSCM型快速电子计算机上进行的。在此,对协作单位及负责计算的邱佩瑜同志表示深切的谢意。

最后,欢迎对本表提出批评和意见。

* 方括号中数字指所参考文献。

目 录

前言.....	v
一、符号说明.....	1
二、原始数据的来源和基准的选择.....	1
三、制表的说明以及有关计算公式.....	2
1. 反应物和生成物.....	2
2. 独立变数选择和平衡成分计算.....	2
3. 燃气热力性质计算.....	3
4. 平衡等熵指数的计算.....	3
5. 一些有用的函数关系式.....	6
四、误差估计和表的可靠性.....	7
1. 原始数据的不可靠性.....	7
2. 把实际气体当作理想气体引起的误差.....	8
3. 忽略空气中的二氧化碳含量而相应地增大氢气的含量所引起的误差.....	8
五、表的插值.....	10
六、氢-空气燃烧产物的热力学性质表	19
七、氢-空气燃烧产物的化学平衡成分表	148

一、符号说明

a_g 平衡声速 [米/秒]	n_i 燃气中各种成分的摩尔数
a_f 冻结声速 [米/秒]	p 压力 [公斤/厘米 ²]
c_{p0} 摩尔冻结定压比热 [大卡/公斤摩尔·°K]	R 气体常数 [大卡/公斤·°K]
c_{pe} 平衡定压比热 [大卡/公斤·°K]	R_u 通用气体常数 1.98718 [大卡/公斤摩尔·°K]
c_{pf} 冻结定压比热 [大卡/公斤·°K]	S 摩尔熵 [大卡/公斤摩尔·°K]
g 重力加速度 9.81 [米/秒 ²]	s 公斤熵 [大卡/公斤·°K]
G 吉布斯自由能 [大卡/公斤摩尔]	T 绝对温度 [°K]
H 摩尔总焓 [大卡/公斤摩尔]	X_i 燃气各种成分的相对摩尔数
h 公斤总焓 [大卡/公斤]	$\alpha = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln T} \right)_p$
J 热功当量 427 [公斤·米/大卡]	$\beta = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln p} \right)_T$
k_f 冻结比热比	ϕ 混气(或燃烧产物)中两倍氢原子数与氧原子数的比值(简称混气当量比)
k_e 平衡等熵指数	
K 化学平衡常数	
M 燃气混合气体平均分子量	

二、原始数据的来源和基准的选择

在计算氢-空气的燃气热力性质时需要知道燃气中各组成成分在不同温度下的 H , S , c_p 等原始数据。编制本表时采用了美国国家航空咨询委员会所发表的报告 NACA TR-1037 中的原始数据作为计算的基础^[5], 因为它包罗了本表计算中所必需的全部数据, 同时这样也尽量避免了由于引用不同文献的数据而引起不必要的麻烦。需要说明的是: 焓的基准是部分采用了美国通用电气公司 (G.E.) 出版的燃气热力性质表^[6]的基准。即令: A , O_2 , N_2 , H_2 在 0°K 时的焓值为零, 同时令 CO_2 在 0°K 时的焓值也为零, 这样选取的优点是能使空气在 0°K 时的焓值为零, 这为以后的误差初步分析提供了方便因素。

本表和 1037 报告的焓值基准 (0°K, 理想气体, 大卡/公斤摩尔) 换算如下:

表 1 各种不同的焓值基准的换算

1037 报告 ^[5]	G. E. 表 ^[6]	本 表	本表和 1037 报告的基准差
H_2 67,416.9	0	0	67,416.9
O_2 2,036.2	0	0	2,036.2
H 85,328.5	51,619.9	51,619.9	33,708.6
O 59,604.1	58,585.0	58,585.0	919.1
OH 44,726.6	9,999.9	9,999.9	34,726.7
H_2O 11,331.1	-57,106.3	-57,106.3	68,437.4
NO 23,344.7	21,476.3	21,476.3	1,868.4
N 0	85,119.5	85,119.5	-85,119.5
N_2 1,692.2	0	0	1,692.2
A 0	0	0	0
CO_2 0	-93,96.79	0	0
$C_{(气)}$ 262,318.1	170,390.7	264,358.6*	-2,040.5

* 若全部采用 1037 基准换算应为 264,354.3, 相对误差为 0.0016%, 故可略。

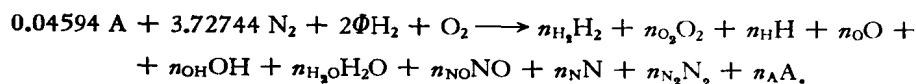
三、制表的說明以及有关計算公式

本表除了給出在热力学計算中常用的热力学性質外,还列出了在各种温度、压力和混气当量比 Φ 值下的燃气平衡成分,这对計算其他热物理参数也提供了有用的数据。在計算平衡等熵指数时,引进了两个中間变量,它为計算各热力参数的一阶偏导数提供了較簡便的公式。热力学性質表中所列的 h , s , 和 c_p 都以 1 公斤作标准。这样,在实际应用中更加方便。

1. 反应物和生成物

表中所列的是以 H_2 作燃料,以空气作氧化剂的燃气热力性質参数。进行計算之前对反应物和生成物作了如下簡化:

- (1) 假設所有反应物和产物都滿足理想气体状态方程。
- (2) 假設空气中沒有 CO_2 而相应地增大 A 的含量。
- (3) 产物中仅有十种成分: H_2 , O_2 , H , O , OH , H_2O , NO , N , N_2 , A, 它的一般化学反应表达式是:



以上反应式是以 1 模尔的 O_2 为标准。

空气的組成沿着不同的高度是不相同的。不同的作者所得的数据也不相同。十年来随着測量工具的完善,数据也逐漸趋向一致。在附录 1 中引出了英国和苏联地球物理研究所所获得的一些数据。可以看出,以海面为基准,0—90 公里高度范围内大气成分基本不变。因此,在計算中,把大气成分当作常数是具有足够的精确度,并大大地減少了計算工作量。

本表采用了美国通用电气公司热力性質表的干空气容积成分为基础并进行了簡化。一些不同的热力性質表所选用的干空气容积成分略有不同,見表 2。

表 2 几种热力性質表所采用的干空气容积成分

	Hottel ^[7] 与 B.T.H. ^[8]	N.B.S. ^[9]	Вукалович ^[10]	G. E.	本 表
N_2	0.7803	0.9809	0.78026	0.780881	0.780881
O_2	0.2099	0.2095	0.21000	0.209495	0.209495
A	0.0094	0.0093	0.00930	0.009324	0.009624
CO_2	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0
H_2	0.0001	0	0.00014	0	0

2. 独立变数选择和平衡成分計算

独立变数及其变化范围的选择是考虑到了推进机采用亚声速或无激波超声速燃烧所遇到的情况以及噴管中化学平衡流动的现象,甚至也考虑到了近几年来在探索采用的稳定爆震波的燃烧方案和 $\Phi \gg 1$ 的燃烧方案。因此独立变数的范围就比較寬闊,見下:

$\Phi = 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0, 10.0$.

$p = 0.001, 0.0015, 0.002, 0.003, 0.004, 0.006, 0.008, 0.01, 0.015,$

$0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8,$

$1, 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100.$

$T^\circ\text{K}$ 从 1600°K 至 4000°K (对 p 从 0.001 — 0.08)

$T^\circ\text{K}$ 从 1600°K 至 5000°K (对 p 从 0.1 — 100)

其中温度间隔为 200°K .

在目前计算平衡成分的几种一般方法中它们的繁简程度和可靠性几乎相同。很难说哪一种方法更为有利^[11]。本表是采用燃气在平衡时，燃气的吉布斯自由能达到最小的方法来计算平衡成分。其主要方法和步骤见附录 2。

3. 燃气热力性质计算

分子量:

$$M = \sum_i X_i M_i$$

比容:

$$v = \frac{R}{Mp} T = \frac{1}{\rho}$$

焓:

表中都用总焓表示，燃气的总焓等于燃气中各种成分在 0°K 时的生成热的和加上燃气中各种成分在温度从 0°K 至 $T^\circ\text{K}$ 的热焓之和，即：

$$h = \frac{1}{M} \sum_i X_i (\Delta H_i + H_i^0) = \frac{1}{M} \sum_i X_i H_i$$

熵:

$$s = \frac{1}{M} \sum_i X_i (S_i^0 - R \ln p - R \ln X_i)$$

冻结比热:

$$c_{pf} = \frac{1}{M} \sum_i X_i c_{pi}$$

冻结声速:

$$a_f = \sqrt{k_{fg} \frac{R}{M} T}$$

4. 平衡等熵指数的计算

声波在具有化学反应的介质中之传播速度是随着反应的速率和声音的频率而变。在实用上为了简便起见，往往把缓慢化学反应中的声速或高频声波的传播速度当作冻结声速，而把迅速化学反应中的声速或低频声波的传播速度当作平衡声速。因此对平衡等熵指数的计算就成为必要的了。这里将对计算步骤作简要说明，并在附录 3 中以氢为实例进行计算，以验证用本方法所获得结果的准确性。

由绝热等熵指数的定义知：

$$k_c = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_s = \frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$$

从热力学函数的基本关系可得:

$$k_c = \frac{c_{pe}}{c_{pe}(1 + \beta) - \frac{\mathcal{H}}{M}(1 - \alpha)^2}$$

其中 α , β 和 c_{pe} , 本表用对 X_i 的偏导数来表述:

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln T} \right)_p = \frac{T}{M} \sum M_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln p} \right)_T = \frac{p}{M} \sum M_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial p} \right)_T$$

$$c_{pe} = c_{pf} + \frac{1}{M} \sum H_i \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p - \alpha \frac{h}{T}$$

从以上公式可以看出解 k_c 的关键问题是解 $\left(\frac{\partial X_i}{\partial p} \right)_T$ 及 $\left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p$ 两组偏导数。这些偏导数可以从物质守恒和化学平衡方程, 分别对 T , p 取偏导数, 然后加以整理得到的两组高阶线性代数方程中解得; 对于 H-O-N-A 四种元素的工质系统而言, 具体解出 $\left(\frac{\partial X_i}{\partial p} \right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p$ 的方法和步骤如下:

首先列出求燃气各成分相对摩尔数 X_i 的十个方程。

相对浓度方程:

$$\sum_{i=1}^{10} X_i = 1 \quad (1)$$

物质平衡方程:

$$[N]_H - 2\Phi[N]_O = 0 \quad (2)$$

$$3.72744 [N]_O - [N]_N = 0 \quad (3)$$

$$0.02297 [N]_O - [N]_A = 0 \quad (4)$$

此处:

$$[N]_H = 2X_{H_2} + X_H + X_{OH} + 2X_{H_2O}$$

$$[N]_O = 2X_{O_2} + X_O + X_{OH} + X_{H_2O} + X_{NO}$$

$$[N]_N = 2X_{N_2} + X_{NO} + X_N$$

$$[N]_A = X_A$$

化学平衡方程:

$$K_{H_2} = X_{H_2} \cdot X_H^{-2} \cdot p^{-1} \quad (5)$$

$$K_{O_2} = X_{O_2} \cdot X_O^{-2} \cdot p^{-1} \quad (6)$$

$$K_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot X_O^{-1} \cdot X_H^{-2} \cdot p^{-2} \quad (7)$$

$$K_{OH} = X_{OH} \cdot X_O^{-1} \cdot X_H^{-1} \cdot p^{-1} \quad (8)$$

$$K_{NO} = X_{NO} \cdot X_N^{-1} \cdot X_O^{-1} \cdot p^{-1} \quad (9)$$

$$K_{N_2} = X_{N_2} \cdot X_N^{-2} \cdot p^{-1} \quad (10)$$

第二步将(1)一(4)式分别对 T , p 进行偏微分得:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \left(\frac{\partial X_i}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. \quad (1a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial [N]_H}{\partial T} \right)_p - 2\Phi \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. \quad (2a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 3.72744 \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial [N]_N}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. \quad (3a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.02297 \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial [N]_A}{\partial T} \right)_p = 0 \end{array} \right. \quad (4a)$$

及

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \left(\frac{\partial X_i}{\partial p} \right)_T = 0 \end{array} \right. \quad (1b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial [N]_H}{\partial p} \right)_T - 2\Phi \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial p} \right)_T = 0 \end{array} \right. \quad (2b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 3.72744 \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial [N]_N}{\partial p} \right)_T = 0 \end{array} \right. \quad (3b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.02297 \left(\frac{\partial [N]_O}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial [N]_A}{\partial p} \right)_T = 0 \end{array} \right. \quad (4b)$$

对化学平衡方程(5)——(10)先取对数,再进行偏微分,然后整理成两组用 H, O, N 三种单原子气体的相对浓度偏导数表示的另外六种多原子气体的相对浓度偏导数的公式如下:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{H_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{H_2}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{H_2}}{dT} + \frac{2}{X_H} \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (5a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{O_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{O_2}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{O_2}}{dT} + \frac{2}{X_O} \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (6a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{H_2O}} \cdot \left(\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{H_2O}}{dT} + \frac{2}{X_H} \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{X_O} \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (7a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{OH}} \cdot \left(\frac{\partial X_{OH}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{OH}}{dT} + \frac{1}{X_O} \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{X_H} \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (8a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{NO}} \cdot \left(\frac{\partial X_{NO}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{NO}}{dT} + \frac{1}{X_N} \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{X_O} \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (9a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{N_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{N_2}}{\partial T} \right)_p = \frac{d \ln K_{N_2}}{dT} + \frac{2}{X_N} \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p \end{array} \right. \quad (10a)$$

及

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{H_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{H_2}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{X_H} \cdot \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \end{array} \right. \quad (5b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{O_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{O_2}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{X_O} \cdot \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \end{array} \right. \quad (6b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{H_2O}} \cdot \left(\frac{\partial X_{H_2O}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{X_H} \cdot \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{X_O} \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + \frac{2}{p} \end{array} \right. \quad (7b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{OH}} \cdot \left(\frac{\partial X_{OH}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{X_O} \cdot \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{X_H} \cdot \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \end{array} \right. \quad (8b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{NO}} \cdot \left(\frac{\partial X_{NO}}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{X_N} \cdot \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{X_O} \cdot \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \end{array} \right. \quad (9b)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{X_{N_2}} \cdot \left(\frac{\partial X_{N_2}}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{X_N} \cdot \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + \frac{1}{p} \end{array} \right. \quad (10b)$$

将以上两组方程分别代入(1)–(4)式的 a, b 两组方程中, 经过整理, 便可得到两个四阶线性代数方程组如下:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p + b_1 \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p + c_1 \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p + d_1 \left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_p = e_1 \\ a_2 \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p + b_2 \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p + c_2 \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p + d_2 \left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_p = e_2 \\ a_3 \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p + b_3 \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p + c_3 \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p + d_3 \left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_p = e_3 \\ a_4 \left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p + b_4 \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p + c_4 \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p + d_4 \left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_p = e_4 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} a_1 \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + b_1 \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + c_1 \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + d_1 \left(\frac{\partial X_A}{\partial p} \right)_T = g_1 \\ a_2 \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + b_2 \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + c_2 \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + d_2 \left(\frac{\partial X_A}{\partial p} \right)_T = g_2 \\ a_3 \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + b_3 \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + c_3 \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + d_3 \left(\frac{\partial X_A}{\partial p} \right)_T = g_3 \\ a_4 \left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T + b_4 \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T + c_4 \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T + d_4 \left(\frac{\partial X_A}{\partial p} \right)_T = g_4 \end{array} \right.$$

上面两组方程的系数 a_i, b_i, c_i, d_i ($i = 1, 2, 3, 4$) 都是 X_i 及 Φ 的函数; e_1, e_2, e_3, e_4 是 X_i, Φ, K 及 T 的函数; g_1, g_2, g_3, g_4 是 X_i 及 p 的函数。这些函数皆为已知, 因而可解得:

$$\left(\frac{\partial X_H}{\partial T} \right)_p, \left(\frac{\partial X_O}{\partial T} \right)_p, \left(\frac{\partial X_N}{\partial T} \right)_p, \left(\frac{\partial X_A}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial X_H}{\partial p} \right)_T, \left(\frac{\partial X_O}{\partial p} \right)_T, \left(\frac{\partial X_N}{\partial p} \right)_T, \left(\frac{\partial X_A}{\partial p} \right)_T$$

八个偏导数。最后将此八个偏导数代入(5a)–(10a)及(5b)–(10b)两组公式中, 则可求得其他12个偏导数。

于是 $k_e = f(\alpha, \beta, c_p, M)$ 便可求出。

平衡声速:

$$a_e = \sqrt{k_e g \frac{R}{M} T}$$

5. 一些有用的函数关系式

$p = \text{常数}$ 时有:

$$\frac{\partial h}{\partial T} = c_p$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{c_p}{T}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = -\frac{\rho}{T}(1-\alpha) = -\frac{Mp}{\mathcal{R}T^2}(1-\alpha)$$

$$\frac{\partial M}{\partial T} = \alpha \frac{M}{T}$$

$T = \text{常数}$ 时有:

$$\frac{\partial h}{\partial p} = \frac{\alpha}{M} \frac{\mathcal{R}T}{p}$$

$$\frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\mathcal{R}(1-\alpha)}{Mp}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{\rho}{p}(1+\beta) = \frac{M}{\mathcal{R}T}(1+\beta)$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} = \beta \frac{M}{p}$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 h}{\partial T \partial p} = \frac{1}{J} \frac{\partial(\alpha/\rho)}{\partial T}$$

$h = \text{常数}$ 时有:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = -\frac{\alpha}{Jc_p\rho} = -\frac{\alpha\mathcal{R}T}{Jc_pMp}$$

$$\frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\mathcal{R}}{Mp}$$

$s = \text{常数}$ 时有:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{(1-\alpha)}{Jc_p\rho} = \frac{\mathcal{R}T(1-\alpha)}{Jc_pMp}$$

$$\frac{\partial h}{\partial T} = \frac{c_p}{1-\alpha}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial p} = \frac{g}{a^2} = \frac{\rho}{p} \left[1 + \beta - \frac{\mathcal{R}}{c_p M} (1-\alpha)^2 \right]$$

$V = \text{常数}$ 时有:

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T(1+\beta)}{p(1-\alpha)}$$

$$\frac{\partial u}{\partial T} = c_v = c_p - \frac{\mathcal{R}(1-\alpha)^2}{M(1+\beta)}$$

平衡比热比

$$\gamma_e = \frac{c_p}{c_v} = k_e(1+\beta)$$

四、誤差估計和表的可靠性

1. 原始数据的不可靠性

原始数据的不可靠性,主要是来自实验测量技术的不够完善,一些基本假定例如光谱

常数的误差,电子状态未知情况以及有关离解能方面的影响等^[9]。“1037”报告中的数据是取自不同作者的数据并加以折衷整理而得。从N.B.S.表中对一些气体把它当作理想气体时,它的热力性质误差范围近似如表3所示。

表3 几种理想气体热力性质的相对误差范围

	c_p^0/R		S^0/R		$(H^0 - E_0^0)/RT$		$-(F^0 - E_0^0)/RT$	
	1000°K 至 3000°K	3000°K 至 5000°K	1000°K 至 3000°K	3000°K 至 5000°K	1000°K 至 3000°K	3000°K 至 5000°K	1000°K 至 3000°K	3000°K 至 5000°K
Air	±0.002	±0.05	±0.002	±0.02	±0.001	±0.01	±0.001	±0.004
CO ₂	0.03	0.2	0.02	0.06	0.01	0.04	0.004	0.02
CO	0.001	0.01	0.001	0.004	0.0005	0.003	0.001	0.001
H ₂	0.002	0.06	0.002	0.02	0.001	0.01	0.001	0.004
N ₂	0.002	0.01	0.002	0.005	0.001	0.003	0.001	0.002
O ₂	0.001	0.2	0.001	0.06	0.0007	0.04	0.0007	0.01
H ₂ O	0.03	0.2	0.02	0.06	0.01	0.04	0.006	0.02

以N.B.S.表中A, CO₂, H₂, H, N, O₂, O, H₂O的几种理想气体的 H^0 , S^0 , c_p 值和“1037”报告中相对应的数值进行比较,其中温度变化从300°K至5000°K,焓值的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.024,熵值的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.006,比热的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.046。

2. 把实际气体当作理想气体引起的误差

在高压、低温下气体更接近于实际气体。以N.B.S.表中A, CO₂, H₂, N₂, O₂, H₂O六种实际气体在 $p = 100$ ata, $T = 1600^\circ\text{K}$ 下的 S , H , c_p 值和“1037”报告中相应的数值进行比较得到:焓值的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.006,熵值的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.025,比热的最大相对误差 $|\delta|$ 为0.004。

3. 忽略空气中的二氧化碳含量而相应地增大氢气的含量所引起的误差

CO₂在大气中的容积含量为大气的万分之三,为惰性气体A的百分之三。可以想象,略去CO₂含量而相应地增大A所产生的误差是微小的。为便于估计,假设以下两种极端情况:

(1) CO₂相当于一惰性气体不参加任何化学反应。因此,误差主要来自用和CO₂相当的一部分A来取代CO₂所引起的。

(2) CO₂完全离解为C和O。因此,误差主要来自用和C, O相对应的一部分A来取代所引起的。

在燃气中相应于被A所取代的一部分:

CO₂的相对摩尔数为:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{0.032175}{1 + \Delta V^*} X_A$$

* ΔV 是由于CO₂完全离解和对于不离解时的容积增量。

O 的相对模尔数为:

$$X_O = \frac{0.06435}{1 + \Delta V} X_A$$

C_(气态) 的相对模尔数为:

$$X_C = \frac{0.032175}{1 + \Delta V} X_A$$

相应于上述情况,燃气中各参数应为:

$$M^a = \sum_i X_i M_i$$

$$h^a = \frac{1}{M^a} \sum_i X_i H_i$$

$$S^a = \frac{1}{M^a} \sum_i X_i (S_i^0 - R \ln p - R \ln X_i)$$

$$c_p^a = \frac{1}{M^a} \sum_i X_i c_{p,i}$$

其中 i 从 1—11.

对第一种假设: 燃气中第十一种成分是 CO₂.

对第二种假设: 燃气中第十一种成分是 C.

对以上两种假设可以分别找到它们的相对误差为:

$$\delta_M = \frac{M^a - M}{M}$$

$$\delta_s = \frac{s^a - s}{s}$$

$$\delta_h = \frac{h^a - h}{h}$$

$$\delta_{c_p} = \frac{c_p^a - c_p}{c_p}$$

在表 4 中列出了当 $p = 0.001$ $\left\{ \begin{array}{l} \Phi = 0.5 \\ \Phi = 10 \end{array} \right. \begin{cases} T = 1600^\circ\text{K} \\ T = 4000^\circ\text{K} \end{cases}$ 时这一误差的数值, 可见是

不大的.

实际上, CO₂ 既非惰性气体又不能全部离解. 因此, 实际误差不会偏离表 4 所列范围.

对于低温情况 ($T = 1600^\circ\text{K}$), 第二种假设根本没有意义, 因此只按第一种假设计算. 从计算结果可以看出, 由于忽略空气中的 CO₂ 后所产生的误差很小, 可以忽略. 采用了实际气体理想化的假设所产生的误差, 在本表范围内最不利的情况下 (1600°K , 100 ata) 和理想气体的基本热力性质原始数据的误差为同一数量级, 在压力较低, 温度较高时误差更小. 可以认为这些简化是合理的*.

* 有关实际气体原始数据误差可参看参考文献[9].

表4 采用本节(1),(2)两种假设与按本表计算的相对误差

化学当量比	$p=0.001 \text{ ata}$				
	$T=1600^\circ\text{K}$		$T=4000^\circ\text{K}$		
	相对误差	第一种假设	相对误差	第一种假设	第二种假设
$\Phi=0.5$	δ_M	0.004%	δ_M	0.004%	-0.028%
	δ_h	0.149%	δ_h	0.001%	0.064%
	δ_s	0.005%	δ_s	0.003%	0.961%
	δ_{c_p}	0.024%	δ_{c_p}	0.022%	0.022%
$\Phi=10$	δ_M	0.008%	δ_M	0.003%	-0.003%
	δ_h	0.006%	δ_h	-0.002%	0.013%
	δ_s	-0.001%	δ_s	-0.001%	0.261%
	δ_{c_p}	0.004%	δ_{c_p}	0.003%	0.003%

五、表的插值

一般情况下采用线性插值最为方便,唯一的缺点是精确度较差。对本表来说,温度和压力的间隔相对线性插值的要求是比较宽的。因此,必须采用其他插值公式。在实际应用中,经常遇到的,是在表的中間部分插值。对于本表所列的 $M, s, h, \alpha, \beta, c_{pe}$ 等参数,采用拉格朗日插值公式是切实可行的。

对应于给出 $n+1$ 个插值点的拉格朗日公式为:

$$I(x) = y_0 L_0^{(n)}(x) + y_1 L_1^{(n)}(x) + \cdots + y_n L_n^{(n)}(x)$$

其中

$$L_j^{(n)}(x) = \frac{(x-x_0)\cdots(x-x_{j-1})(x-x_{j+1})\cdots(x-x_n)}{(x_j-x_0)\cdots(x_j-x_{j-1})(x_j-x_{j+1})\cdots(x_j-x_n)}$$

为拉格朗日插值系数。

若用 $x = hs + a$ 来代替 x , 其中 h, a 都是常数, $h \neq 0, s$ 为一新变数, 则

$$L_j^{(n)}(x) = \frac{(s-s_0)\cdots(s-s_{j-1})(s-s_{j+1})\cdots(s-s_n)}{(s_j-s_0)\cdots(s_j-s_{j-1})(s_j-s_{j+1})\cdots(s_j-s_n)}$$

在给出 $n+1$ 个插值点都是等距时, 则拉格朗日公式变为:

$$I(s) = \frac{(-1)^n s(s-1)(s-2)\cdots(s-n)}{n!} \sum_{j=0}^n \frac{(-1)^j \binom{n}{j} y_j}{s-j}$$

其中

$\binom{n}{j}$ 为二项式系数:

$$\binom{n}{j} = \frac{n!}{j!(n-j)!}$$

对于列表中的 M, s, h 参数, 由于变化较平稳, 因此采用五点拉格朗日等距插值公式已足够了。现分别对温度和压力进行插值, 举例如下:

例1. 求 M, s, h 在 $\Phi = 1, p = 1 \text{ ata}, T = 3100^\circ\text{K}$ 之值。

取 $T = 2600^\circ\text{K}, 2800^\circ\text{K}, 3000^\circ\text{K}, 3200^\circ\text{K}, 3400^\circ\text{K}$ 作插值点

令 $x = hs + a$, 取 $a = 3000^\circ\text{K}$, $h = 200^\circ\text{K}$, 则 $s = 0.5$. 从参考文献[12]第 235 页可查到所需系数 L , 则有:

$x = T$	$y = M$	L
2600	24.0416	0.0234375
2800	23.4779	-0.1562500
3000	22.5813	0.7031250
3200	21.3180	0.4687500
3400	19.7786	-0.0390625

$$\Sigma yL = 0.563475 - 3.66842 + 15.8775 + 9.99281 - 0.772602 = 21.9928$$

故 M 在 3100°K , $\Phi = 1$, $p = 1 \text{ ata}$ 时数值为 21.9928.

同理可得:

S 在 3100°K , $\Phi = 1$, $p = 1 \text{ ata}$ 时为 2.93885 卡/公斤 $\cdot ^\circ\text{K}$;

h 在 3100°K , $\Phi = 1$, $p = 1 \text{ ata}$ 时为 948.275 卡/公斤.

例 2. 求 M 在 $\Phi = 1$, $T = 3000^\circ\text{K}$, $p = 5 \text{ ata}$ 之值.

取 $p = 2, 4, 6, 8, 10$ 为插值点.

令 $x = hs + a$, 取 $a = 6 \text{ ata}$, $h = 2 \text{ ata}$, 则 $S = -0.5$.

同样查得插值系数后可写:

$x = p$	$y = M$	L
2	23.0657	-0.0390625
4	24.4336	0.4687500
6	23.6058	0.7031250
8	23.7120	-0.1562500
10	23.7864	0.0234375

$$\Sigma yL = -0.901004 + 10.9845 + 16.5978 - 3.70500 + 0.557494 = 23.5338$$

故 M 在 $\Phi = 1$, $T = 3000^\circ\text{K}$, $p = 5 \text{ ata}$ 时为 23.5338.

同理可得:

s 在 $\Phi = 1$, $T = 3000^\circ\text{K}$, $p = 5 \text{ ata}$ 时为 2.66520 卡/公斤 $\cdot ^\circ\text{K}$

h 在 $\Phi = 1$, $T = 3000^\circ\text{K}$, $p = 5 \text{ ata}$ 时为 539.992 卡/公斤 $\cdot ^\circ\text{K}$

对于变化较大的热力性质参数, 如 α , β , k_c , c_{pe} 等, 由于插值点间隔较大, 因而用五点拉格朗日插值公式可能在曲线极值点附近引起较显著的误差.

为了尽量避免这种情况, 建议采用下述二种方法来弥补:

1. 用增加插值点的方法, 例如采用七点或九点拉格朗日等距插值公式.
2. 从前述一些偏导关系中

$$c_{pe} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\Delta h}{\Delta T} \right)_p$$

$$\alpha = \frac{T}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_p \approx \frac{T}{M} \left(\frac{\Delta M}{\Delta T} \right)_p$$

$$\beta = \frac{p}{M} \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_T \approx \frac{p}{M} \left(\frac{\Delta M}{\Delta p} \right)_T$$

其中 $\Delta h, \Delta M$ 都可以用拉格朗日插值公式求出, 相应地可求得 $\left(\frac{\Delta h}{\Delta T}\right)_p, \left(\frac{\Delta M}{\Delta T}\right)_p,$
 $\left(\frac{\Delta M}{\Delta p}\right)_T$ 以及 c_{pe}, α, β .

有了 c_{pe}, α, β 后, k_c 也就可算了.

对于插值点两端的函数插值, 可采用牛顿向前、向后插值公式. 牛顿基本插值公式为:

$$f(x) = \sum_{v=0}^n \prod_{k=0}^{v-1} (x - a_k) f(a_0, \dots, a_v) + R(x)$$

其中 $f(a_0, \dots, a_v)$ 为差商记号, 如函数 $f(x)$ 的一阶差商为:

$$f(a_i, a_j) = \frac{f(a_i) - f(a_j)}{a_i - a_j}$$

二阶差商为:

$$f(a_i, a_j, a_k) = \frac{f(a_i, a_j) - f(a_j, a_k)}{a_i - a_k}$$

n 阶差商为:

$$f(a_n, a_{n-1}, \dots, a_0) = \frac{f(a_n, \dots, a_1) - f(a_{n-1}, \dots, a_0)}{a_n - a_0}$$

向前差分表

x_1	$f(x_1)$			
		$\Delta f(x_1)$		
x_2	$f(x_2)$		$\Delta^2 f(x_1)$	
		$\Delta f(x_2)$		$\Delta^3 f(x_1)$
x_3	$f(x_3)$		$\Delta^2 f(x_2)$	
		$\Delta f(x_3)$		
x_4	$f(x_4)$			

向后差分表

x_1	$f(x_1)$			
		$\nabla f(x_2)$		
x_2	$f(x_2)$		$\nabla^2 f(x_3)$	
		$\nabla f(x_3)$		$\nabla^3 f(x_4)$
x_3	$f(x_3)$		$\nabla^2 f(x_4)$	
		$\nabla f(x_4)$		
x_4	$f(x_4)$			

将向前、向后差分, 分别代入牛顿基本插值公式, 可得到牛顿向前、向后插值公式.

牛顿向前插值公式:

$$f(x) = f_0 + (x - a_0) \frac{\Delta f_0}{1!h} + (x - a_0)(x - a_1) \frac{\Delta^2 f_0}{2!h^2} + \dots$$

$$+ (x - a_0)(x - a_1) \dots (x - a_{n-1}) \frac{\Delta^n f_0}{n!h^n} + R_n(x)$$

$$R_n(x) = (x - a_0)(x - a_1) \dots (x - a_n) \frac{f^{(n+1)}(\xi)}{(n+1)!}$$

其中 ξ 在诸 a_i 与 x 之间.

牛顿向后插值公式:

$$f(x) = f_n + (x - a_n) \frac{\nabla f_n}{1!h} + (x - a_n)(x - a_{n-1}) \frac{\nabla^2 f_n}{2!h^2} + \dots$$

$$+ (x - a_n)(x - a_{n-1}) \cdots (x - a_1) \frac{\nabla^n f_n}{n!h^n} + R_n(x)$$

$$R_n(x) = (x - a_n)(x - a_{n-1}) \cdots (x - a_0) \frac{f^{n+1}(\xi)}{(n+1)!}$$

其中 ξ 在諸 a_i 与 x 之間。

应当指出,在左端点附近,宜用牛頓向前插值公式,在右端点附近,宜用牛頓向后插值公式,具体应用可参看一般的数值計算书^[13,14],在此从略。

为了能初步近似估計应用拉格朗日五点插值公式在相近于 200°K 的温度間隔內插值所引起的誤差,这里将美国通用电气公司的燃气热力性質表进行举例說明:

已知在 G.E. 表中, $\mathfrak{R} = 3.00$ ($\mathfrak{R}$ 相当于本表 Φ), $p = 30.000$ ata,

在 2800°R, 3200°R, 3600°R, 4000°R, 4400°R 温度下的 h, s, M 数值, 并以此作为插值点求出 3400°R, 3500°R, 3700°R, 3800°R 的 h, s, M 值并和表中計算的相应数值比較如下:

表 5 采用五点插值公式可靠性的估計

	3400°R		$\delta, \%$		3500°R		$\delta, \%$
	插值計算結果	G.E.表計算結果			插值計算結果	G.E.表計算結果	
h	614.1	614.0	0.163	h	654.3	654.2	0.153
s	2.4081	2.4081	0	s	2.4197	2.4197	0
M	21.421	21.422	-0.005	M	21.416	21.416	0
	3700°R		$\delta, \%$		3800°R		$\delta, \%$
	插值計算結果	G.E.表計算結果			插值計算結果	G.E.表計算結果	
h	734.8	734.9	-0.136	h	775.4	775.4	0
s	2.4420	2.4421	-0.004	s	2.4528	2.4528	0
M	21.408	21.407	0.005	M	21.404	21.403	0.005

附 录 1

1. 大气各成分相对容积百分数沿高度(0—90 公里)变化表*

高度, 公里	容 积 百 分 数				
	O ₂	N ₂	A	O	N
0	20.9	78.0	0.929	0	0
10	20.9	78.0	0.929	0	0
20	20.9	77.8	0.930	8.70×10^{-9}	0
30	21.0	78.2	0.930	2.33×10^{-8}	0
40	20.9	78.1	0.930	3.57×10^{-8}	0
50	21.0	78.2	0.929	1.53×10^{-8}	0
60	20.9	78.1	0.930	8.84×10^{-9}	0
70	20.9	78.0	0.928	9.09×10^{-9}	0
80	21.0	78.2	0.927	4.78×10^{-9}	0
90	20.9	78.1	0.920	2.77×10^{-1}	4.46×10^{-8}

* 引自参考文献[15]并加以換算。