

气体动力学

16
V2

573732

气 体 动 力 学

下 册

多 维 流 动

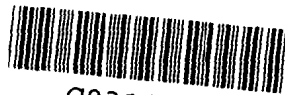
[美] M.J. 左克罗 著
J. D. 霍夫曼

魏叔如 吴宗善 译
王汝涌 李廷林

HK54110



国防工业出版社



C0318027

内 容 简 介

本书(下册)共七章,是上册内容的继续和深入,主要介绍多维流动。其中,第十四章介绍了化学反应气体混合物和气体-粒子混合物的定常一维流动;第十五章介绍了三维声波和定常二维跨声速流动;第十六至第二十章分别介绍了特征线法在定常二维无旋超声速流动,定常二维等熵超声速流动,非平衡化学反应气体混合物和气体-粒子混合物的定常二维流动,非定常一维流及定常三维和非定常二维等熵流动中的应用;附录中给出了几个常用气体的热化学性质表。

本书与现有的其它气体动力学书籍相比,一个显著特点是强调用数值计算来解决实际气体力学问题,对很多有用课题给出了FORTRAN 计算程序,并有很多计算例题。

本书可作为高等院校有关专业的高年级学生、研究生的教科书或教学参考书,亦可供有关教师和科技人员参考。

Gas Dynamics

Volume I

Multidimensional Flow

Maurice J. Zucrow

Joe D. Hoffman

Copyright © 1977, by John Wiley & Sons, Inc.

气 体 动 力 学

下 册

多 维 流 动

[美] M. J. 左克罗 著
J. D. 霍夫曼

魏叔如 吴宗善 译

王汝涌 李廷林

责任编辑 阎瑞琪

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

787×1092¹/₁₆ 印张21¹/₂ 501千字

1984年5月第一版 1984年5月第一次印刷 印数: 00,001—3,800册

统一书号: 15034·2626 定价: 2.65元

前 言

本书是《气体动力学》下册。上册介绍了气体动力学这门学科的基础部分,对定常一维流动的概念进行了深入的讨论,但对多维流动的概念只做了初步的介绍。本书是上册内容的继续,重点是特征线法在非定常和定常多维流动中的应用。

本书继续遵循上册的基本思想,内容介绍力求详尽,使学生通过自学亦能掌握。本书比上册更多地涉及求解气体动力学问题的数值方法,因此,给出了相当数量的例题。

第十四章在介绍了化学热力学基础知识之后,对化学反应气体混合物和气体-粒子混合物的定常一维流动进行了讨论。第十五章把十一章的内容推广应用于三维声波和定常二维跨声速流动的研究。

上册的第十二章介绍了特征线法,并把它用于定常二维无旋超声速流场中内点的求解过程。下册第十六章把特征线法推广应用于流动中各类边界点的单元过程并介绍了它在工程上的几个应用。第十七章讨论了特征线法在定常二维等熵超声速流动中的应用。第十八章初步介绍了非平衡化学反应气体混合物和气体-粒子混合物的定常二维流动问题。第十九章推广了上册第十三章有关非定常一维连续流动的内容。在这一章中,讨论了有间断的非定常一维流动的一般特征;导出了各类边界点的单元过程;最后,还给出了几个实际工程应用。

第二十章初步介绍了具有三个独立变量的流动中的特征线法。

在与多维流动有关的各章中(第十二章、十三章和第十六章至二十章)着重采用特征线法是基于以下两个原因。首先,对于由双曲型偏微分方程控制的流动来说,在求得其数值解之前,极需透彻地了解流动的物理特性。不管是那一种解法,都必须对依赖区、影响区以及在整个流场中作为物理信息传播路径的特征线等概念有一个充分的了解和明确的阐述。而特征线理论恰能对上述物理特性提供必要的了解和阐述。

其次,在求解双曲型偏微分方程控制的流动时,数值特征线法是最精确的数值方法。利用数值特征线法能实现对控制方程依赖区和影响区的严格的贴合。在数值上,解是沿着流动中的特征线传播的,与此同时,特征线又是流体本身信息的载运者。只有对微分方程的依赖区的概念有了全面的了解,才能对数值解法的稳定性有充分的估计。

在求解双曲型偏微分方程中已经运用过许多特征线法以外的有限差分方法。不管使用这类方法中的那一种,为得到正确的结果,都必须对依赖区和物理信息的传播路径有充分的了解。因此,由特征线法提供的对流动物理特性分析认识成了任何一种求解双曲型偏微分方程数值方法的基础。第十二章、十三章和第十六章至二十章给出了这样的分析认识。

本书内容是根据作者近15年多在普度大学任教,辅导毕业论文和在发动机工业部门从事咨询工作所得经验编写的。

J. D. 霍夫曼

印第安纳州, 西拉斐特市 1977年

目 录

第十四章	化学反应气体混合物和气体-粒子混合物的定常一维流动	1
第十五章	三维声波和定常二维跨声速流动	53
第十六章	特征线法在定常二维无旋超声速流动中的应用	83
第十七章	特征线法在定常二维等熵超声速流动中的应用	138
第十八章	特征线法在非平衡化学反应气体混合物和气体-粒子 混合物定常二维流动中的应用	197
第十九章	特征线法在非定常一维流动中的应用	216
第二十章	特征线法在定常三维和非定常二维等熵流动中的应用	288

第十四章 化学反应气体混合物和 气体-粒子混合物的定常一维流动

14-1 本章主要符号	14-5 等熵流动过程
14-2 引言	(a) 平衡膨胀
14-3 化学热力学概述	(b) 冻结膨胀
(a) 化学反应热理想气体混合物的 热力学参数	14-6 非平衡化学反应气体混合物的流动
(b) 化学热力学的基本方程	(a) 非平衡化学反应流动的控制方程
(c) 一般反应方程式	(b) 数值积分法的稳定性
(d) 化学平衡的判据	14-7 气体-粒子混合物的流动
(e) 组分源函数	(a) 气体-粒子流动的控制方程
14-4 绝热燃烧	(b) 恒滞差流动

14-1 本章主要符号

第 3-1 节所列符号在本章讨论的流动中继续应用。新增加的符号如下:

A_i 表示组分 i 的化学符号	K 一般反应速率
$[A_i]$ 组分 i 的摩尔浓度[摩尔/ 体积]	K_b 逆向反应速率
A_p 凝聚粒子阻力函数	K_f 正向反应速率
B_p 凝聚粒子传热函数	K_p 平衡常数
c_{pi} 组分 i 的定压比热	m 体系质量
C_D 凝聚粒子的阻力系数	$\mathcal{N}$ 化学反应体系中化学反应 的数目
$C_D^* = C_D / C_{D,Stokes}$	m_i 组分 i 的质量
$C_i = m_i / m = \rho_i / \rho$, 组分 i 的质量份数	$\bar{m} = m / N$, 体系的分子量
$F = U - tS$, 赫姆霍兹自由 能	$\bar{m}_i = m_i / N_i$, 组分 i 的分子 量
$G = h - ts$, 比吉布斯自由 能	$\dot{m}_g$ 气体-粒子混合物中气体 的质量流率
$G = H - tS$, 吉布斯自由能, 或质量通量 $G = \dot{m} / A$	$\dot{m}_p$ 气体-粒子混合物中粒子 的质量流率
$\dot{h}_p$ 凝聚粒子的焓	$(Mass)_p$ 一个离散粒子的质量
H_i° 组分 i 的绝对焓	n 气体混合物中的组分数目
$(H^\circ - H_{298}^\circ)_i$ 组分 i 的显焓	n_A 气体混合物中原子组分的 数目
$(\Delta H_{f,298}^\circ)_i$ 组分 i 的生成能	n_M 气体混合物中分子组分的

数目

 N 体系的摩尔 N_i 组分 i 的摩尔 $Nu = h(2r_p)/\kappa$, 努塞尔数 $Nu^+ = Nu/Nu_{Stokes}$ $p_i = X_i p$, 组分 i 的分压 P_c 燃烧压力 $Pr = c_p \mu / \kappa$, 普朗特数 r_p 粒子半径 $Re = (2r_p)(V - V_p) \rho / \mu$,

相对雷诺数

$$\bar{s}_i^* = \bar{\phi}_i^* = \int (\bar{c}_{pi} / t) dt$$

 t_R 燃烧反应物的温度 t_p 燃烧产物的温度 t_p 凝聚粒子的温度 t_{pm} 凝聚粒子的熔化温度 V_p 凝聚粒子的速度 $X_i = N_i / N$, 组分 i 的摩尔
份数

希腊字母

 μ_i 组分 i 的化学势 v_i' 反应物中组分 i 的化学计量系数 v_i'' 产物中组分 i 的化学计量系数

$$\Delta \mu = \sum_{i=1}^n \Delta v_i \mu_i$$

$$\Delta v = \sum_{i=1}^n \Delta v_i$$

$$\Delta v_i = (v_i'' - v_i')$$

$$\Delta v_j = \sum_{i=1}^n \Delta v_{ij} = \text{反应 } j \text{ 中的 } \Delta v$$

$$\Delta v_{ij} = (v_{ij}'' - v_{ij}') = \text{反应 } j \text{ 中的 } \Delta v_i$$

$$\prod_{i=1}^n a_i \text{ 表示 } a_1 \cdot a_2 \cdots a_n \text{ 的乘积}$$

 $\rho_i = m_i / m = C_i \rho$, 组分 i 的分密度 ρ_p 每单位体积流动介质中凝聚粒子的
密度 ρ_{mp} 粒子物质的密度

$$\sum_{i=1}^n a_i \text{ 表示 } a_1 + a_2 + \cdots + a_n \text{ 的和}$$

 σ_i 组分 i 的组分源函数 φ 化学反应中氧化剂对燃料之比

$$\phi = \int_{t_0}^t c_p \frac{dt}{t}$$

下标

 i 表示化学组分 ($i = 1, \dots, n$) ij 表示反应 j 中的组分 i j 表示化学反应 ($j = 1, \dots, m$) p 表示凝聚粒子的性质 P 表示燃烧产物 R 表示燃烧反应物

上标

° 表示一个大气压下热理想气体的性质

* 表示临界 (即声速点) 性质

其它

(°) 表示以摩尔为基准

14-2 引言

第 2-2 节讨论的控制流体流动过程的四个基本物理定律与所考虑的流动流体性质和流动过程无关。然而, 把它们用在一个特定的情况下就需要知道流体的状态方程; 这方程把热力学参数 p 、 v 或者 ρ 、 t 、 h 、 u 、 s 和 a 联系起来, 正如在以前章节中几次指出的那样, 它可以表示为代数、表格或图线的形式。

在第三~九章中, 四个基本物理定律用来分析定常一维流动, 而在第十~十三和十五~二十章中, 它们则被用来分析多维流动。在流动流体是理想气体的特殊情况下, 状态方程具有特别简单的代数形式 (见 1-15 节)。同时, 对于各种简单流动可以得到这些基本定

律的封闭形式的解 (见 4-4、5-5、6-5、7-4、7-7 和 8-4 节)。

但是, 在许多真实流动情况下, 由于下列非理想气体效应, 致使流动气体的性质偏离了理想气体。

1. 由于贮存在气体分子中的振动能和电子能的激发而引起的比热变化。
2. 由于分子间力和分子体积效应而引起的单个组分气体常数的变化。
3. 由于化学反应而引起的气体混合物分子量和比热的变化。

考虑非理想气体效应的方法, 在第四~十三章中已经讨论过了, 在第四~八章中给出了说明这些方法的数值例题 (见 4-5、5-6、6-6、7-5、7-8 和 8-5 节)。

14-3到14-6节同上述第 3 条, 即化学反应引起的非理想气体效应有关。推导了用于理想气体混合物时化学热力学的基本方程。这些方程被应用到绝热燃烧问题、等熵流动和化学反应气体混合物的非平衡流动。

14-7节讨论了气体-粒子混合物的流动, 即在流动气体中悬浮着极小的凝聚粒子。气体-粒子混合物出现在雾、液体燃料喷雾器、燃烧室、各种烟雾剂以及金属的火箭推进剂燃料的燃烧产物中。

由于描述化学反应流动和气体-粒子流动的方程的复杂性, 其控制方程的解在大多数情况下只能用数值方法得到。对于上述这些流动, 本章给出了有关的数值分析方法的一般特征。

14-3 化学热力学概述^[1~3]

本节叙述有化学反应发生的可压缩流体定常一维流动的基本原理。为简单起见, 把这种流动称为化学反应流动。

14-3(a) 化学反应热理想气体混合物的热力学参数

在1-15(h)节中我们讨论了热理想气体混合物的热力学性质。这里摘要叙述一下其主要结果。

假定每个个别的化学组分 i ($i = 1, \dots, n$) 都服从理想气体定律, 则

$$p_i = \rho_i R_i t \quad (i = 1, \dots, n) \quad (14.1)$$

这里假定存在热平衡, 所以 $t_i = t$ 。可以应用道尔顿分压定律, 即混合物的压力等于各个别组分分压力的总和。因此

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (14.2)$$

式中 p_i 是组分 i 的分压力。组分 i 的质量份数 C_i 定义为

$$C_i = \frac{m_i}{m} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (14.3)$$

联立方程 (14.1)~(14.3), 得

$$p = \rho t \sum_{i=1}^n C_i R_i = \rho R t \quad (14.4)$$

其中

$$R = \sum_{i=1}^n C_i R_i = \frac{\bar{R}}{\bar{m}} \quad (14.5)$$

这里 R 是气体混合物的气体常数, $\bar{m}$ 是有效分子量。

以摩尔为基准, 适合于热理想气体混合物的方程如下:

$$p_i \mathcal{V} = N_i \bar{R} t \quad (14.6)$$

$$N = \sum_{i=1}^n N_i \quad (14.7)$$

$$X_i = \frac{N_i}{N} \quad (14.8)$$

$$p \mathcal{V} = N \bar{R} t \quad (14.9)$$

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^n X_i \bar{m}_i \quad (14.10)$$

联立方程(14.6)~(14.8), 得

$$p_i = X_i p \quad (14.11)$$

根据方程 (1.141b), 有

$$X_i = \frac{C_i \bar{m}}{\bar{m}_i} \quad (14.12)$$

在进行热化学计算时, 必须使用每个组分的绝对焓^① (用 H_i° 表示)。绝对焓 H_i° 的大小, 等于从某一参考温度开始的显焓的变化, 加上在这一参考温度下由自然存在的单质生成该化学组分所需要的化学能。参考温度一般选为 298.15 K, 在这个温度下自然存在的单质是 H_2 (气体)、 O_2 (气体)、 F_2 (气体)、 N_2 (气体)、C (石墨), 等等⁽⁴⁾。于是

$$H_i^\circ = (H^\circ - H_{298}^\circ)_i + (\Delta H_{f,298}^\circ)_i \quad (14.13)$$

式中 $(H^\circ - H_{298}^\circ)$ 表示 $t = 298.15$ K 和 $t = t$ 之间的显焓变化, $\Delta H_{f,298}^\circ$ 表示在 $t = 298.15$ K 下的生成能。根据定义, 自然存在的组元的生成能为零, 而一个给定化学组分的生成能是相对自然存在组元来定义的。

热化学计算一般以摩尔参数为单位。因此, 在我们的讨论中采用这一质量基准。热理想气体的显焓由方程 (1.142d) 给出, 方程 (1.142d) 中的 $\bar{h}_i$ 现在由 $(\bar{H}^\circ - \bar{H}_{298}^\circ)_i$ 表示。于是

$$(\bar{H}^\circ - \bar{H}_{298}^\circ)_i = \int_{298.15}^t \bar{c}_{p,i} dt \quad (14.14)$$

气体混合物的绝对焓 H 由下式给出:

$$H = N \bar{H} = \sum_{i=1}^n N_i \bar{H}_i^\circ = N \sum_{i=1}^n X_i \bar{H}_i^\circ \quad (14.15)$$

式中 $\bar{H}$ 是每摩尔气体混合物的绝对焓。在附录 D 的表 D.1 中给出了 13 种选出组分的 $(\bar{H}^\circ - \bar{H}_{298}^\circ)_i$ 和 $(\Delta \bar{H}_{f,298}^\circ)_i$ 的数值, 而参考文献 [4] 给出了 1100 多种组分的值。

热理想气体混合物的熵由方程 (1.156) 给出, 即

$$S = \sum_{i=1}^n N_i \bar{\phi}_i^\circ - N \bar{R} \ln p_e - N \bar{R} \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (14.16)$$

① 本节中 H 表示绝对焓, 不是滞止焓。上标 $^\circ$ 表示标准状态值, 取为理想气体在 1 大气压下的数值。

对于一个确定的组分, 式中 $\bar{\phi}_i^\circ$ 由方程 (1.150) 定义, 它是在一个大 气压的压力下确定的。对于13个选出的组分, $\bar{\phi}_i^\circ$ 的值可由表 D.1 得到, 而从参考文献[4]可以得到 1100 多种组分的 $\bar{\phi}_i^\circ$ 值 (那里 $\bar{\phi}_i^\circ$ 是用 S_i° 表示的)。

对一个热理想气体的反应混合物, 其热力学导数如 c_p 、 c_v 和 a^2 的确定变得复杂了。例如, 气体混合物定压摩尔比热由下式给出:

$$\bar{c}_p = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial t} \right)_p = \sum_{i=1}^n X_i (\bar{c}_p^\circ)_i + \sum_{i=1}^n \bar{H}_i^\circ \left(\frac{\partial X_i}{\partial t} \right)_{p, N, p, j \neq i} \quad (14.17)$$

当混合物为惰性时, 化学反应称做是冻结的, 方程(14.17)中的第二项为零。方程(14.17)变为

$$\bar{c}_{p,f} = \sum_{i=1}^n X_i (\bar{c}_p^\circ)_i \quad (14.18)$$

式中 $\bar{c}_{p,f}$ 是冻结定压比热。当化学反应以无限大速率进行时, 化学反应称做是平衡的, 这时方程 (14.17) 中第二项必须确定。在化学平衡时, 所有热力学导数的表达式中都会出现类似方程 (14.17) 中第二项的项。须特别注意, 若反应不是冻结的, 则 $a^2 \equiv \gamma R t$ (其中 $\gamma = c_p/c_v$)。一般地, 热力学参数等熵指数 γ_s 以下式定义^[5]:

$$\gamma_s \equiv \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \rho} \right)_s = \frac{\rho}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{\rho a^2}{p} \quad (14.19)$$

对一个冻结混合物, $\gamma_{s,f} = \gamma$; 而对平衡混合物,

$$\gamma_{s,e} = - \frac{\gamma}{\left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p} \right)_t} \quad (14.20)$$

因而, $\gamma_{s,e} \equiv \gamma$ 。文献[5]列出了与气体动力学有关的热力学导数的详细表达式。

有关化学热力学的最后一个热力学参数是在14-3(d)节定义的平衡常数 K_p 。在那一节将会看到, K_p 决定于参与给定化学反应各化学组分的 t 、 $\bar{h}_i^\circ$ 和 $\bar{s}_i^\circ$ 之值 [见方程 (14.80)]。因此, 知道 $\bar{h}_i^\circ$ 和 $\bar{s}_i^\circ$ 之值, K_p 就可以确定。

对于理想气体, $\bar{h}_i^\circ$ 和 $\bar{s}_i^\circ$ 只取决于温度 t 。方程 (14.80) 中的焓 $\bar{h}_i^\circ$ 是由方程(14.13)定义的并以摩尔基准表示的绝对焓 $\bar{H}_i^\circ$ 。以摩尔基准表示的熵 $\bar{s}_i^\circ$ 可以由 1-16(b) 节方程 (1.163) 令 $p = p_0 = 1$ 大气压得到, 从而 $\bar{s}_i^\circ = \bar{\phi}_i^\circ$ 。当 $c_p(t)$ 由方程 (1.158) 的四阶多项式决定时, $(\bar{H}^\circ - \bar{H}_{298}^\circ)_i$ 和 $\bar{\phi}_i^\circ$ 可以分别由方程 (1.159) 和 (1.166) 确定。表 1.6 列出了若干气体比热多项式方程中的系数值; 这些数据引自文献[5], 该文献列出了近 500 种物质的比热方程系数值。

第1-16(b) 节所列子程序 THERMO 以上述物质比热的多项式方程为基础计算了 h 和 ϕ 。下面列举了在 SI 和 EE 两种单位制下计算 $\bar{c}_p^\circ$ 、 $\bar{H}^\circ$ 、 $\bar{\phi}^\circ$ 和 $\log_{10} K_p$ 的 THERMO 子程序的修改型子程序 JANNAF。表 1.7 所描述的输入变量经下列修改后可以应用于 JANNAF 子程序。这个表所要确定的组分必须是数据卡片中的组分 1。变量 X(J) 表示反应方程式标准形式 [见方程 (14.45)] 中的化学计量系数, 且 $X(1) = 1.0$, $X(J)$ 的其

余值为负。变量 IUNITS 是不用的。表 1.7 所列的其它变量都可应用于子程序 JANNAF。这个程序中已规定, $TM=1000.0$ 、 $TREF=298.15$ 、 $HBASE=0.0$ 和 $MASS=2$, 除非要求不同的数值, 否则在数据卡片组中不再给定。

```

SUBROUTINE JANNAF

C   THERMODYNAMIC PROPERTY DATA FOR A THERMALLY PERFECT GAS

      DIMENSION A(5,9,2),HI(9,2),SI(9,2),X(9),W(9),GAS(9),M(15),DT(15)
      NAMELIST /DATA/NX,X,W,MASS,TI,TM,TREF,M,DT,A,HI,SI,HBASE
      CPF(J,K)=X(J)*(A(1,J,K)+A(2,J,K)*T+A(3,J,K)*T**2+A(4,J,K)*T**3+
1A(5,J,K)*T**4)*P
      HF(J,K)=X(J)*(HI(J,K)+A(1,J,K)*T+A(2,J,K)*T**2/2.0+A(3,J,K)*T**3/
13.0+A(4,J,K)*T**4/4.0+A(5,J,K)*T**5/5.0)*R
      SF(J,K)=X(J)*(SI(J,K)+A(1,J,K)*ALOG(T)+A(2,J,K)*T+A(3,J,K)*T**2/
12.0+A(4,J,K)*T**3/3.0+A(5,J,K)*T**4/4.0)*R

C   READ INPUT DATA AND INITIALIZE PARAMETERS

10  READ (5,1000) GAS $ WRITE (6,2000) GAS $ TM=1000.0
      TREF=298.15 $ HBASE=0.0 $ MASS=2 $ GC=4.1868 $ GD=1000.0
      GH=2.325965 $ GK=0.43429448 $ GT=1.8 $ R=8.31434 $ READ (5,DATA:
      IF (MASS.EQ.1) GM=W(1) $ IF (MASS.EQ.2) GM=1.0
      TI=TI-DT(1) $ K=1 $ L=0 $ N=1 $ T=TREF $ D5LH=(HF(1,K)-HBASE)/(GD*GM)

C   CALCULATE THERMODYNAMIC PROPERTIES

80  NT=M(N) $ DO 100 I=1,NT $ T=(TI+FLOAT(I)*DT(N)) $ H=0.0 $ S=0.0
      IF (T.GT.TM) K=2 $ DO 90 J=1,NX $ H=H+HF(J,K) $ S=S+SF(J,K)
90  CONTINUE $ CK=CPF(1,K)/GM $ HK=HF(1,K)/(GD*GM)-DELH $ SK=SF(1,K)/GM
      CR=CK/GC $ HR=HK/GH $ SR=SK/GC $ TR=T*GT $ DG=H-T*S
      Z=-GK*DG/(R*T) $ IF (NX.EQ.1) Z=0.0 $ L=L+1
      WRITE (6,2010) T,CK,HK,SK,Z,SR,HR,CR,TR $ IF (L.LT.56) GO TO 100
      WRITE (6,2000) GAS $ L=0
100 CONTINUE $ N=N+1 $ TI=T $ IF ((N.EQ.15).OR.(M(N).EQ.0)) GO TO 10
      GO TO 80

1000 FORMAT (9A6)
2000 FORMAT (1H1,33X,28HTHERMODYNAMIC PROPERTIES OF ,9A6//16X,4HT, K,5X
12HCP,8X,1HH,9X,1HS,7X,6HLOG KP,6X,1HS,8X,1HH,6X,2HCP,5X,4HT, R/1H )
2010 FORMAT (F20.0,2F9.3,F10.3,F11.5,2F9.3,F8.3,F7.0)
      END

```

表 D.1 列出了在 SI 和 EE 单位制下利用 JANNAF 子程序计算出的 13 种物质的 $\bar{c}_p$ 、 $\bar{H}^\circ$ 、 $\bar{\phi}^\circ$ 和 $\log_{10} K_P$, 对于水 (H_2O), 确定表 D.1 h 时所用的数据卡片组列于表 14.1。文献 [4] 给出了 1100 多种物质的 $\bar{c}_p$ 、 $\bar{H}^\circ$ 、 $\bar{\phi}^\circ$ 和 $\log_{10} K_P$ 之值。

表 14.1 确定表 D.1 h 时所用的输入数据卡片组

WATER (H2O)									
\$DATA NX=3, TI=100.0, M(1)=2.1,1.47,0, DT(1)=100.0,98.15,1.85,100.0,									
A(1,1,1)=4.07013E+00,	-1.10845E-03,	4.15212E-06,	-2.96374E-09,	8.07021E-13,					
A(1,1,2)=2.71676E+00,	2.94514E-03,	-8.02244E-07,	1.02267E-10,	-4.84721E-15,					
HI(1,1)=-3.02797E+04,		HI(1,2)=-2.99058E+04,							
SI(1,1)=-3.22700E-01,		SI(1,2)=6.63057E+00,	X(1)=1.0,	W(1)=18.016,					
A(1,2,1)=3.05745E+00,	2.67652E-03,	-5.80992E-06,	5.52104E-09,	-1.81227E-12,					
A(1,2,2)=3.10019E+00,	5.11195E-04,	5.26442E-08,	-3.49100E-11,	3.69453E-15,					
HI(2,1)=-9.88905E+02,		HI(2,2)=-8.77380E+02,							
SI(2,1)=-2.29971E+00,		SI(2,2)=-1.96294E+00,	X(2)=-1.0,	W(2)=2.016,					
A(1,3,1)=3.62560E+00,	-1.87822E-03,	7.05545E-06,	-6.76351E-09,	2.15560E-12,					
A(1,3,2)=3.62195E+00,	7.36183E-04,	-1.96522E-07,	3.62016E-11,	-2.89456E-15,					
HI(3,1)=-1.04752E+03,		HI(3,2)=-1.20198E+03,							
SI(3,1)= 4.30528E+00,		SI(3,2)= 3.61510E+00,	X(3)=-0.5,	W(3)=31.99935,					

14-3(b) 化学热力学的基本方程

图14.1是一个**封闭体系**的示意图；它是一个容许与周围环境有热和功的相互交换或相互作用，但没有质量交换的体系。假定构成体系的流体是惰性气体，并处于热力学平衡（即热平衡、力平衡和化学平衡），因而流体是一个简单热力学体系。对于一个简单体系，热力学第一定律由方程（1.46）给出，即

$$dE = \delta Q - \delta W \quad (14.21)$$

式中 E 是包括生成能在内的体系总贮能，而 δQ 和 δW 分别为同环境之间的热和功的相互作用。对于可逆过程，可以应用方程（1.44）和（1.62），即

$$\delta W_R = p d\mathcal{V} \text{ 和 } \delta Q_R = T dS \quad (14.22)$$

把方程（14.22）代入方程（14.21），我们得到

$$dE = T dS - p d\mathcal{V} \quad (14.23)$$

方程（14.23）既可用于可逆过程，也可用于不可逆（自然）过程，因为它所包含的只有热力学参数；如第1-7(a)节所述，热力学参数与积分的路径无关。方程（14.23）简称为处于热力学平衡下的惰性流体封闭体系的**基本热力学方程**。

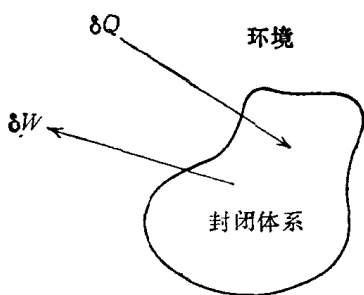


图14.1 封闭体系示意图

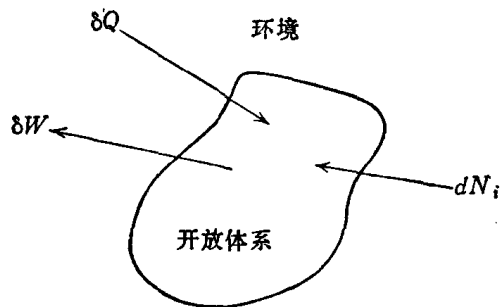


图14.2 开放体系示意图

图14.2是一个**开放体系**的示意图；它允许与环境有能量和质量的相互交换，因此不论是它的尺度大小还是化学组成都不能保持不变。假定构成开放体系的所有组分都是化学惰性的，上述这种体系不再是简单热力学体系，因为体系的每个热力学参数不能只由任两个其它热力学参数如 p 、 T 、 $\mathcal{V}$ 、 H 、 U 和 S 来决定，它还取决于所包含的每个化学组分的质量。在这种情况下，体系的总贮能可以表示为

$$E = E(\mathcal{V}, S, N_i) \quad (14.24)$$

其中 N_i 表示组分 i 的摩尔数， $\mathcal{V}$ 是总体积。微分方程（14.24），我们得到

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{V}} \right)_{S, N_i} d\mathcal{V} + \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{\mathcal{V}, N_i} dS + \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i \quad (14.25)$$

这里根据定义，利用吉布斯记号，一个给定组分的**摩尔化学势** $\bar{\mu}_i$ 由下式给出：

$$\bar{\mu}_i \equiv \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S, \mathcal{V}, N_j, j \neq i} \quad (14.26)$$

方程（14.26）中下标 j ， $j \neq i$ 表示在计算导数时，除组分 i 外所有组分的质量都保持

不变。方程 (14.25) 通过与方程 (14.23) 的比较可以进行简化, 而方程 (14.23) 在 $dN_i = 0$ 时是可用的。于是

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{V}}\right)_{S, N_i} = -p \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\mathcal{V}, N_i} = t \quad (14.27)$$

因此, 方程 (14.25) 可以改写为如下形式:

$$dE = tdS - pd\mathcal{V} + \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i \quad (14.28)$$

方程 (14.28) 就是由惰性气体混合物组成的开放体系的基本热力学方程。

方程 (14.28) 可以推广到化学反应气体混合物。

考虑一个图14.3所示的封闭体系。假定每个个别组分都是热 (但不是量热) 理想气体。鉴于这样的假设, 每个组分气体的行为就好象它在自己的分压 p_i 下单独占有整个体系的体积一样, 而与其它组分的存在无关[见1-15 (h) 节]。如图14.3所示, 每个组分气体都可视为一个惰性子体系, 它可以同它的环境互相交换质量; 这个环境则由总体系中所有剩余子体系组成。因此, 开放体系的基本热力学方程, 即方程 (14.28) 能够用于每个惰性子体系。从而, 对组分 i , 有

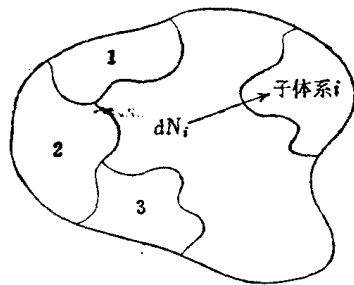


图14.3 考虑一系列独立开放子体系的热理想气体混合物

$$dE_i = tdS_i - p_i d\mathcal{V} + \bar{\mu}_i dN_i \quad (14.29)$$

子体系之间的质量交换来自化学反应, 而不是来自通过总体系边界的质量传递。

热理想气体混合物的热力学参数可以通过各个别组分的参数求和得到, 即

$$E = \sum_{i=1}^n E_i, \quad S = \sum_{i=1}^n S_i, \quad p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (14.30)$$

方程 (14.29) 对所包含的 n 个组分求和, 并引入方程 (14.30), 我们得到

$$dE = tdS - pd\mathcal{V} + \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i \quad (14.31)$$

它与方程 (14.28) 是相同的。

对一个静止体系, 或者是一个与观察者具有相同速度的运动体系, $E = U$, 这里 U 是体系的内能。对此内能来说, 焓 $H = U + p\mathcal{V}$, 这里 H 是绝对焓, 因为 U 包括了各个别组分的生成能。因此, 方程 (14.31) 可以变换为

$$tdS = dH - \mathcal{V} dp - \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i \quad (14.32)$$

以摩尔为基准, 方程 (14.32) 变为

$$td\bar{s} = d\bar{h} - \bar{v} dp - \sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dX_i \quad (14.33)$$

式中参数上面的 $(-)$ 记号表示用在一摩尔气体上。以质量为基准, 方程 (14.32) 变为

$$tds = dh - vdp - \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i \quad (14.34)$$

式中 $C_i = m_i/m = \rho_i/\rho$ 是组分 i 的质量份数。

方程 (14.31)~(14.34) 是化学反应热理想气体体系基本热力学方程的替代形式。

根据定义, 吉布斯自由能由下式给出:

$$G \equiv H - tS = \sum_{i=1}^n N_i g_i = \sum_{i=1}^n N_i (h_i - ts_i) \quad (14.35)$$

赫姆霍兹自由能由下式定义:

$$F \equiv U - tS \quad (14.36)$$

在大多数化学热力学教科书^[1~3]里都指出摩尔化学势给定为

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, P, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{t, V, N_j, j \neq i} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{t, P, N_j, j \neq i} \quad (14.37)$$

它还指出了比化学势 μ_i 等于比吉布斯自由能 g_i 。对于纯组分 i , 有

$$dg_i = dh_i - tds_i - s_i dt \quad (14.38)$$

由方程 (1.65), $dh - tds = vdp$ 。把此式代入方程 (14.38), 我们得到

$$dg_i = v_i dp_i - s_i dt \quad (14.39)$$

方程 (14.39) 可以在固定温度下从气体的标准状态 (用上标 * 表示, 它规定为 1 大气压力和一个参考温度, 一般是 298.15K) 到压力等于气体混合物中组分 i 分压力的终了状态进行积分。在方程 (14.39) 中, 用 $R_i t/p_i$ 代替比容 v_i , 并在定温 t 及上述积分限之间积分, 得

$$g_i - g_i^* = R_i t \ln \left(\frac{p_i}{p = 1 \text{ 大气压}} \right) \quad (14.40)$$

因为 $\mu_i = g_i$, 所以我们得到

$$\mu_i = \mu_i^* + R_i t \ln p_i \quad (14.41)$$

式中 p_i 是用大气压表示的, μ_i^* 是在标准状态下的比吉布斯自由能。

根据表 3.1 中的方程 (3.159), 对于没有体积力的定常无摩擦流动, 动量方程是

$$vdp + d \left(\frac{V^2}{2} \right) = 0 \quad (14.42)$$

方程 (14.42) 就是沿流线成立的柏努利方程 [见 3-5(a) 节]。把方程 (14.42) 代入方程 (14.34), 我们得到

$$tds = dh + d \left(\frac{V^2}{2} \right) - \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i \quad (14.43)$$

对一个定常绝热流动 ($\delta Q = \delta W = 0$), 滞止焓 $h + (V^2/2)$ 沿流线保持不变 (这里 h 包括显焓和生成能两部分, 见 14-3(a) 节)。从而方程 (14.43) 变为

$$tds = - \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i \quad (\text{对定常绝热流动}) \quad (14.44)$$

方程 (14.44) 建立了流动气体比熵的变化同由化学反应所引起的组成变化之间的关系。

14-3(c) 一般反应方程式

一般的化学反应可以用下面的一般反应方程式表示:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i' A_i \xrightleftharpoons[K_b]{K_f} \sum_{i=1}^n \nu_i'' A_i \quad (14.45)$$

符号 A_i 表示化学组分, 系数 ν_i' 和 ν_i'' 分别为平衡化学方程式中反应物和产物的化学计量系数, K_f 和 K_b 分别表示正逆反应的速率常数。

无下标的 K 表示反应方向明显的一般反应速率常数〔见方程 (14.103)〕。 K_f 和 K_b 分别表示当正逆两个方向反应同时考虑时, 正反应和逆反应的速率常数〔见方程 (14.45)〕。在有 m 个反应同时发生的反应混合物中〔见方程 (14.83)〕, 符号 K_{fj} 和 K_{bj} 分别表示第 j ($j=1, \dots, m$) 个反应的正逆反应速率常数。

习惯上把方程 (14.45) 左边的组分称为反应物, 右边的组分叫做产物。反应的正方向规定为自左至右, 即从反应物到产物。方程 (14.45) 表示了碰撞粒子之间的一个基本的分子反应。方程 (14.45) 还可以用做总反应的表达方程, 但在这种情况下反应速率是没有意义的。

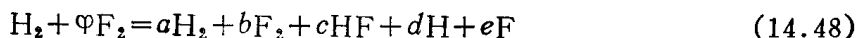
例如, 考虑一个氢分子 H_2 在碰到第三体 M 时的基本离解反应, 这个第三体所具有的能量足以使 H_2 分子在同它碰撞时分解为两个 H 原子。第三体可以是混合物中其它的任何组分, 在碰撞过程中它的化学组成保持不变。方程 (14.45) 变为



令 $i=1$ 表示 H_2 , $i=2$ 表示 M , $i=3$ 表示 H 。相应的化学计量系数为

$$\begin{aligned} \nu_1' &= 1, \nu_2' = 1, \nu_3' = 0, \nu_1'' = 0 \\ \nu_2'' &= 1, \nu_3'' = 2 \end{aligned} \quad (14.47)$$

反应方程式 (14.45) 用做表达方程的一个例子, 是下列氢和氟之间的总反应, 即



在方程 (14.48) 中, φ 是氧化剂对燃料的摩尔比, 而 a 、 b 、 c 、 d 和 e 是所进行的化学反应中不同组分的摩尔系数。在方程 (14.45) 中, 令 $A_1=H_2$, $A_2=F_2$, $A_3=HF$, $A_4=H$, $A_5=F$ 。则

$$\begin{aligned} \nu_1' &= 1, \nu_2' = \varphi, \nu_3' = 0, \nu_4' = 0, \nu_5' = 0 \\ \nu_1'' &= a, \nu_2'' = b, \nu_3'' = c, \nu_4'' = d, \nu_5'' = e \end{aligned} \quad (14.49)$$

14-3(d) 化学平衡的判据

热力学第一定律可以表达为

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - p d\mathcal{V} \quad (14.50)$$

这里, 对一个力学平衡体系, 由方程 (1.44) 给出

$$\delta W = p d\mathcal{V} \quad (14.51)$$

根据热力学第二定律〔方程 (1.68)〕, 有

$$TdS \geq \delta Q \quad (14.52)$$

这里, 等式用于可逆 (即平衡) 过程, 而不等式用于不可逆 (即非平衡) 过程。从方程 (14.52) 两边减去 $dE + pd\psi$, 我们得到

$$tdS - dE - pd\psi \geq \delta Q - dE - pd\psi \quad (14.53)$$

由方程 (14.50) 可以看到, 方程 (14.53) 的右边等于零。从而方程 (14.53) 简化为

$$tdS - dE - pd\psi \geq 0 \quad (14.54)$$

联立方程 (14.31) 和 (14.54), 我们得到

$$\sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i \leq 0 \quad (14.55)$$

方程 (14.55) 中, 等式用于可逆过程, 不等式用于不可逆 (自然) 过程。

根据一般反应方程式, 即方程 (14.45), 当反应正向进行时

$$dN_i \propto (v_i'' - v_i') \quad (14.56)$$

式中 v_i' 和 v_i'' 分别为反应物和产物中组分 i 的化学计量系数。把方程 (14.56) 代入方程 (14.55), 得

$$\sum_{i=1}^n (v_i'' - v_i') \bar{\mu}_i \leq 0 \quad (14.57)$$

因此, 对于一个平衡的化学反应

$$\sum_{i=1}^n (v_i'' - v_i') \bar{\mu}_i = 0 \quad (14.58)$$

而对一个非平衡化学反应

$$\sum_{i=1}^n v_i' \bar{\mu}_i > \sum_{i=1}^n v_i'' \bar{\mu}_i \quad (14.59)$$

方程 (14.58) 就是化学平衡的判据。

方程 (14.59) 意味着, 对于一个非平衡反应, 反应过程是由高化学势状态向低化学势状态进行。

化学对气体混合物熵的影响可以根据方程 (14.44) 确定, 为方便起见, 重写如下:

$$tds = - \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i \quad (14.44)$$

对一个惰性混合物, 就是说它具有冻结的化学浓度, 其质量组分 C_i 是不变的。因而 $dC_i = 0$, 同时方程 (14.44) 变为

$$ds_{\text{冻结}} = 0 \quad (14.60)$$

具有冻结化学浓度 ($dC_i = 0$) 的气体流动称为冻结流。

对于一个处于化学平衡的反应气体混合物, 方程 (14.55) 表示为

$$\sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i = m \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i = 0 \quad (14.61)$$

式中 m 是反应气体混合物的质量。把方程 (14.61) 代入方程 (14.44), 我们得到

$$ds_{\text{平衡}} = 0 \quad (14.62)$$

处于化学平衡的化学反应气体混合物的流动称为平衡流。

方程 (14.60) 和 (14.62) 表明, 气体混合物的冻结流动和平衡流动二者都是等熵过程。

当化学反应气体混合物中的化学反应不平衡时, 流动称为非平衡流动, 方程 (14.55) 变为

$$\sum_{i=1}^n \bar{\mu}_i dN_i = m \sum_{i=1}^n \mu_i dC_i < 0 \quad (14.63)$$

把方程 (14.63) 代入方程 (14.44) 给出

$$ds_{\text{非平衡}} > 0 \quad (14.64)$$

方程 (14.64) 表示在非平衡化学反应流动中, 流动气体混合物的熵是增加的。

把方程 (14.41) 中的 $\bar{\mu}_i$ 代入方程 (14.58), 得

$$\sum_{i=1}^n (v_i'' - v_i') (\bar{\mu}_i + \bar{R}t \ln p_i) = 0 \quad (14.65)$$

根据定义, 令

$$\Delta v_i \equiv (v_i'' - v_i') \quad (14.66)$$

$$\Delta v \equiv \sum_{i=1}^n \Delta v_i \quad (14.67)$$

$$\Delta \bar{\mu} \equiv \sum_{i=1}^n (v_i'' - v_i') \bar{\mu}_i \quad (14.68)$$

把这些定义式代入方程 (14.65), 我们得到

$$\Delta \bar{\mu} + \bar{R}t \sum_{i=1}^n \Delta v_i \ln p_i = 0 \quad (14.69)$$

因为对数的和 $\sum \Delta v_i \ln p_i$ 等于乘积的对数 $\ln \prod p_i^{\Delta v_i}$, 所以方程 (14.69) 变为

$$\Delta \bar{\mu} + \bar{R}t \ln \left(\prod_{i=1}^n p_i^{\Delta v_i} \right) = 0 \quad (14.70)$$

重新整理方程 (14.70), 我们得到

$$\prod_{i=1}^n p_i^{\Delta v_i} = \exp \left(-\frac{\Delta \bar{\mu}}{\bar{R}t} \right) = K_p(t) \quad (14.71)$$

式中 $K_p(t)$ 称为平衡常数。考虑到分压 $p_i = X_i p$, 方程 (14.71) 可以写为

$$\prod_{i=1}^n X_i^{\Delta v_i} = K_p(t) \prod_{i=1}^n p^{-\Delta v_i} = K_p(t) p^{-\Delta v} \quad (14.72)$$

式中 X_i 是组分 i 的摩尔份数。方程 (14.72) 就是熟知的平衡方程。由方程 (14.72), 平衡常数显然具有 $p^{\Delta v}$ 的单位, 因为确定摩尔化学势 $\bar{\mu}_i$ 的参考压力是一个大气压, 所以这里 p 的单位是大气压。