

Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

Факультет «Энергомашиностроение»
Кафедра «Теплофизика»

Г.В. Белов, Б.Г. Трусов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ.

Электронное учебное издание

Учебное пособие по курсу «Термодинамика»

Москва

(С) 2013 МГТУ им. Н.Э. БАУМАНА

УДК 541.121

Рецензенты: д.т.н., проф. Кувыркин Георгий Николаевич

к.х.н., в.н.с. Илья Борисович Куценок

Белов Г.В., Трусов Б.Г.

Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. - М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.

Издание содержит описание нескольких программ и баз данных, предназначенных для расчета термодинамических свойств индивидуальных веществ и параметров равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем. Приведены примеры решения типовых задач. Основные цели настоящего пособия: познакомить студентов с теорией и практикой термодинамического анализа высокотемпературных процессов, сопровождающихся химическими реакциями; научить студентов пользоваться информацией о термодинамических свойствах веществ для решения инженерных задач; познакомить студентов с современными программными комплексами для моделирования равновесных состояний термодинамических систем.

Для студентов МГТУ имени Н.Э. Баумана всех специальностей.

Рекомендовано НМС МГТУ им. Н.Э. Баумана

Электронное учебное издание

Белов Глеб Витальевич

Трусов Борис Георгиевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Оглавление

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ	1
1. Основные понятия и соотношения	3
Введение	3
Равновесное состояние термодинамической системы	5
Термодинамические свойства индивидуальных веществ.	6
Расчет равновесного состава	12
Расчет теплофизических свойств газовых смесей.	15
2. THERBASE – программа для работы с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ	19
Примеры использования программы THERBASE	33
3. TERRA – программа термодинамического расчета состава фаз произвольных гетерогенных систем, а также их термодинамических и транспортных свойств	37
Задание исходного состава системы	39
База данных простых веществ.	41
Задание параметров равновесия	44
4. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных термодинамических систем при повышенных значениях температур и давлений с использованием программы REAL.	73
Уравнения состояния	74
Инструкция по эксплуатации	75
Примеры использования программы REAL	89
Задачи	94
Литература	95

1. Основные понятия и соотношения

Введение

При решении многих научных и технических проблем значительную роль играют вопросы исследования высокотемпературных процессов с физико-химическими превращениями, например, процессы горения. Экспериментальные способы исследования процессов такого рода, как правило, дороги, а зачастую вообще не осуществимы. В этих условиях особое значение приобретает выполняемый с использованием компьютера вычислительный эксперимент, который позволяет анализировать состояния и процессы и делать выводы о поведении исследуемых объектов на основании модельных представлений. Основным допущением при этом является предположение о существовании в системе локального равновесия, которое дает возможность проводить расчеты с привлечением математического аппарата равновесной термодинамики.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Наиболее часто методы равновесной термодинамики применяются в сочетании с так называемой идеальной моделью, в соответствии с которой поведение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа, и все растворы являются идеальными. Главными достоинствами идеальной модели являются ее простота, универсальность и обеспеченность информацией: если исследуется химически реагирующая гетерогенная система, то параметрами модели являются фактически только термодинамические свойства индивидуальных веществ. Во многих случаях идеальная модель позволяет вполне адекватно описать исследуемый процесс или явление. Однако в ситуации, когда существенную роль играют силы межмолекулярного взаимодействия (плотные газы, сильно ионизованная плазма, концентрированные растворы конденсированных веществ), идеальная модель становится непригодной. В качестве примера можно привести процессы горения энергетических материалов в замкнутом объеме, процессы на фронте детонационной волны, металлургические, химико-технологические, геохимические процессы.

Термодинамическое моделирование является разновидностью математического моделирования. Его основными этапами являются

1. создание термодинамической модели;
2. разработка математической модели;
3. разработка алгоритма и программная реализация;
4. подготовка исходных данных;
5. проведение расчета;
6. анализ результатов вычислений.

На первом этапе создается термодинамическая модель исследуемой системы. Компонентами термодинамической модели являются:

- совокупность допущений о физико-химическом характере системы (степень достижения равновесия, перечень молекулярных форм, присутствующих в равновесной системе, возможность образования растворов и т.д.);
- условия равновесия (сведения об элементном составе и термодинамических параметрах, которые характеризуют равновесное состояние);
- информация о термодинамических свойствах веществ, которые образуют равновесную систему;
- физико-химические модели фаз системы (уравнения состояния фаз или функциональные зависимости характеристических функций фаз от состава и термодинамических параметров системы).

Далее формируется математическая модель, которая в математической форме отражает

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

важнейшие свойства физической модели, иными словами, математическая модель – это математический образ физической модели. Затем на основании математических соотношений создается алгоритм расчета, который, в свою очередь реализуется в виде компьютерной программы. Для проведения вычислений необходимо задать параметры модели (термодинамические свойства веществ, параметры уравнений состояния и моделей растворов) и провести расчет. Действия исследователя после анализа результатов зависят от типа решаемой задачи (поиск ответа на конкретно поставленный вопрос, верификация модели или определение ее параметров, выбор наилучшей модели из нескольких, имеющих в наличии). В частности, если проведенный анализ показывает, что результаты вычислений не соответствуют имеющейся информации об исследуемом объекте, необходимо либо уточнить параметры модели, либо выбрать (создать) новую физическую модель и повторить шаги 4-6 или 2-6 соответственно.

Равновесное состояние термодинамической системы.

Основная задача моделирования термодинамического равновесия заключается в определении фазового и химического состава, а также значений термодинамических параметров исследуемой системы.

Объектом термодинамического анализа является термодинамическая система – условно выделенная материальная область, взаимодействие которой с окружающей средой сводится к обмену веществом и энергией. Как правило, предполагается, что влиянием гравитационных и электромагнитных полей, а также действием сил поверхностного натяжения можно пренебречь, и единственным видом работы, которую может совершать система является работа расширения.

Термодинамическое равновесие – предельное состояние, к которому стремится термодинамическая система, изолированная от внешних воздействий, т.е. в каждой точке системы устанавливается термическое, механическое и химическое равновесие (происходит выравнивание температуры и давления, и все возможные химические реакции протекают до конца). На практике условие изолированности означает, что процессы установления равновесия протекают гораздо быстрее, чем происходят изменения на границах системы (т.е. изменения внешних по отношению к системе условий) и осуществляется обмен системы с окружением веществом и энергией.

Например, при моделировании процессов горения в закрытом объеме обычно принимается допущение об отсутствии тепловых потерь (адиабатический процесс). При расчете состава в реакторе проточного типа принимается допущение о том, что скорость

[Оглавление](#)

химических реакций гораздо выше, чем скорость потока, т. е. за время пребывания реагирующей смеси в реакторе в ней устанавливается химическое равновесие. Как показали многочисленные исследования, допущение о достижении равновесия можно считать обоснованным, если процессы протекают при достаточно высокой температуре (> 1500 К) или время, имеющееся для установления равновесия, достаточно велико.

В большинстве случаев в исследуемых процессах реализуется неполное равновесие, [1]. При этом возможны три варианта

1. равновесие достигается в какой-либо части (или частях) относительно большой по размерам системы – локальное равновесие,
2. неполное равновесие достигается вследствие разности скоростей релаксационных процессов, протекающих в системе – частичное равновесие,
3. имеют место как локальное, так и частичное равновесие.

Для того чтобы исследовать методами равновесной термодинамики неравновесный процесс, протекающий в некоторой протяженной области, эту область разбивают на достаточно мелкие части (термодинамические системы), в каждой из которых достигается состояние равновесия, и производят расчет состава и свойств для каждой из них. На основании полученных результатов определяются характеристики процесса.

Если в системе существует частичное равновесие, то при проведении расчета состава следует учитывать ограничения, обусловленные кинетическими факторами. Для этой цели можно исключить из рассмотрения часть веществ или зафиксировать их концентрации, если известно, что химические реакции с их участием не успевают пройти. Иными словами в этом случае часть реакций замораживается.

Термодинамические свойства индивидуальных веществ.

Внутренняя энергия вещества.

Для того чтобы понять смысл внутренней энергии газа и оценить возможности расчета этой величины, можно предположить, что молекула вещества в газообразном состоянии представляет собой твердый эластичный шар, который обладает только трансляционной энергией (энергией поступательного движения). В основе простейшей кинетической теории газа лежит допущение, что газ состоит из сферических молекул, которые хаотически перемещаются в пространстве. При этом частицы ведут себя как абсолютно упругие тела, сталкиваясь друг с другом и со стенками сосуда, в котором находится газ. При каждом столкновении возможен обмен энергией (меняется скорость и направление движения),

[Оглавление](#)

однако общее значение энергии движущихся частиц при этом очевидно не меняется, если система изолирована. Каждая частица в результате столкновений все время меняет скорость движения, следовательно, меняется и ее кинетическая энергия. Однако в среднем, на некотором временном интервале, кинетическая энергия молекулы имеет некоторое постоянное значение, точно также и суммарная энергия всех частиц системы имеет в среднем некоторое постоянное значение. Из сказанного следует, что внутренняя энергия газа зависит от механической энергии хаотического движения частиц, и его температура пропорциональна среднему значению кинетической энергии молекул. Распределение числа молекул по скоростям и направлениям движения в пространстве изучается в курсе статистической физики. Для многоатомной молекулы нужно учитывать еще энергию вращательного и колебательного движения. Для твердых и жидких тел зависимость внутренней энергии от температуры является более сложной, чем для газообразных.

Составляющими внутренней энергии частиц являются

1. кинетическая энергия поступательного и вращательного движения частиц;
2. колебательная энергия частиц;
3. энергия электронных уровней, ядерного спина, сил, связывающих ядро;
4. энергия химических связей между атомами в молекуле;
5. в плотных газах, жидкости и твердых телах необходимо учитывать вклад сил межмолекулярного взаимодействия.

Термодинамические функции индивидуальных веществ.

Экспериментальное измерение термодинамических функций газов (теплоемкости, внутренней энергии и т. д.) очень сложная задача. Поэтому информацию о термодинамических функциях газов в стандартном состоянии обычно получают расчетным путем, [2].

Термодинамические функции вещества в состоянии идеального газа могут быть вычислены через статистическую сумму по состояниям молекул (атомов) газа

$$Q(T) = \sum_i p_i \exp[(\varepsilon_i - \varepsilon_0) / kT] \quad (1.1)$$

и ее производные. В соотношении (1.1) ε_i – энергия i -го состояния молекулы (атома), ε_0 – энергия ее нижнего (основного) состояния, p_i – статистический вес i -го состояния, k – постоянная Больцмана. Суммирование проводится по всем состояниям. Термодинамические функции одного моля газа, состоящего из тождественных молекул и находящегося в стандартном состоянии, связаны со значениями статистической суммы и ее производных следующими соотношениями:

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

$$S^{\circ}(T) = R \ln[Q(T)/N] + RT [\partial \ln Q(T) / \partial T],$$

$$H^{\circ}(T) = H^{\circ}(0) + RT^2 [\partial \ln Q(T) / \partial T],$$

$$\Phi^{\circ}(T) = R \ln Q(T)/N_A,$$

$$C_p^{\circ}(T) = RT^2 [\partial^2 \ln Q(T) / \partial T^2] + 2RT [\partial \ln Q(T) / \partial T],$$

$$U^{\circ}(T) = H^{\circ}(T) - RT,$$

где $\Phi^{\circ}(T)$ – приведенная энергия Гиббса,

$$\Phi^{\circ}(T) = S^{\circ}(T) - [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)]/T,$$

$H^{\circ}(0)$ – энтальпия вещества при 0 К, N_A – число Авогадро, R – газовая постоянная. Символ $^{\circ}$ – означает, что значение свойства относится к стандартному состоянию.

Абсолютные значения ряда термодинамических свойств, таких как энтальпия $H(T)$, внутренняя энергия $U(T)$, энергия Гиббса $G(T)$ и некоторых других, не могут быть определены ни экспериментально, ни теоретически. Однако на практике это обстоятельство не приводит ни к каким осложнениям, поскольку для решения любых задач достаточно знать, как изменяются термодинамические свойства при изменении параметров состояния вещества (давления или температуры) или в химических реакциях. Чтобы иметь возможность расчета изменений свойств необходимо выбрать некоторое состояние вещества в качестве базового или стандартного, от которого могли бы отсчитываться изменения его свойств.

Рекомендации по определению стандартных состояний веществ были выработаны комиссией по термодинамике Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Эти рекомендации в течение ряда лет используются в большинстве справочных изданий по химической термодинамике.

Система отсчета полных внутренних энергий определяется договорными значениями стандартных температуры и давления, а также теми состояниями химических элементов, которым приписывается нулевой энергетический уровень. В настоящее время для практических целей чаще всего в качестве стандартных применяются температуры 0 К и 298.15 К. В качестве стандартного давления в справочном издании [2] выбрано значение 1 атм, 1 бар = 0.986923 атм. В некоторых справочниках стандартным является давление 1 бар. Стандартные состояния химических элементов оговариваются в справочных таблицах. В частности, в [2] для 11 элементов (O_2 , H_2 , D_2 , T_2 , F_2 , Cl_2 , He, Ne, Ar, Kr, Xe) в качестве стандартного состояния при всех температурах выбрано газообразное состояние. Для Br и Hg в качестве стандартного при $T = 0$ принято кристаллическое, а при $T = 298.15$ К – жидкое состояние. Для всех остальных веществ в качестве стандартного принято кристаллическое

[Оглавление](#)

состояние. Энтальпии образования элементов в их стандартных состояниях по определению равны нулю при всех температурах.

Термодинамические функции веществ в конденсированном состоянии можно рассчитать при помощи соотношений:

$$S^{\circ}(T) = \sum_k \int_{T_k}^{T_{k+1}} \frac{C_p^{\circ}(T)}{T} dT + \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\Delta_{tr}H^{\circ}(T_{k+1})}{T_{k+1}}, \quad (1.2)$$

$$H^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}(0) + \sum_k \int_{T_k}^{T_{k+1}} C_p^{\circ}(T) dT + \sum_{k=0}^{n-1} \Delta_{tr}H^{\circ}(T_{k+1}), \quad (1.3)$$

где T_{k+1} и $\Delta_{tr}H^{\circ}(T_{k+1})$ – температура и изменение энтальпии для фазового или полиморфного превращения. Зависимость теплоемкости конденсированного вещества определяется, как правило, экспериментально.

Полная энтальпия индивидуального вещества.

Для термодинамических расчетов процессов с возможностью протекания химических реакций используется так называемая полная энтальпия вещества

$$H^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}(T_0) + [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)],$$

где

$$[H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0)] = \int_{T_0}^T C_p^{\circ}(T) dT,$$

$\Delta_f H^{\circ}(T_0)$ – стандартная энтальпия образования вещества при температуре T_0 .

В частности, при использовании данных справочника [2] полную энтальпию можно рассчитать по одной из формул

$$H^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}(298.15) + [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)] - [H^{\circ}(298.15) - H^{\circ}(0)],$$

$$H^{\circ}(T) = \Delta_f H^{\circ}(0) + [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0)].$$

Следует помнить, что значение энтальпии вещества, вообще говоря, зависит от того, какая температура (0 или 298.15 K) выбрана в качестве уровня отсчета.

Использование понятий полной внутренней энергии и энтальпии существенно облегчает решение задачи расчета равновесного состава многокомпонентных химически реагирующих систем, поскольку задает уровень отсчета энергии.

В качестве примера в таблице 1 приведены энтальпии образования нескольких веществ при комнатной температуре.

Табл. 1. Энтальпии образования некоторых веществ при температуре 298.15K, кДж/моль.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусев Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Формула	H ₂ O(г)	H ₂ (г)	O ₂ (г)	H(г)	O(г)
$\Delta_f H^\circ(298.15)$	-241.8	0	0	218	249.2

Уравнения, аппроксимирующие табулированные значения термодинамических функций.

В справочнике [2] информация о термодинамических свойствах индивидуальных веществ приводится в виде таблиц и коэффициентов аппроксимирующего полинома f_i , при помощи которых температурные зависимости приведенной энергии Гиббса и теплоемкости можно рассчитать по формулам

$$\Phi^\circ(T) = f_1 + f_2 \cdot \ln X + f_3/X^2 + f_4/X + f_5 \cdot X + f_6 \cdot X^2 + f_7 \cdot X^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1.4)$$

$$C_p^\circ(T) = f_2 + 2f_3/X^2 + 2f_5 \cdot X + 6f_6 \cdot X^2 + 12f_7 \cdot X^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1.5)$$

где $X = T/10000$.

Значения энтропии и изменения энтальпии при данной температуре можно рассчитать по формулам

$$S^\circ(T) = f_1 + f_2 \cdot (\ln X + 1) - f_3/X^2 + 2f_5 \cdot X + 3f_6 \cdot X^2 + 4f_7 \cdot X^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (1.6)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(0) = T(f_2 - 2f_3/X^2 - f_4/X + f_5 \cdot X + 2f_6 \cdot X^2 + 3f_7 \cdot X^3), \text{ Дж}/\text{моль}. \quad (1.7)$$

Аналогичное соотношение для аппроксимации зависимости температуры от теплоемкости используется в интернет-справочнике, который находится по адресу

<http://webbook.nist.gov>

$$C_p^\circ(T) = A + B \cdot t + C \cdot t^2 + D \cdot t^3 + E/t^2,$$

$t = T/1000$; A, B, C, D, E – коэффициенты полинома, Дж-моль-К.

Значения энтропии и изменения энтальпии в этом можно рассчитать по формулам

$$S^\circ(T) = A \cdot \ln(t) + B \cdot t + C \cdot t^2/2 + D \cdot t^3/3 - E/(2 \cdot t^2) + G,$$

$$H^\circ(T) = H^\circ(298.15) + A \cdot t + B \cdot t^2/2 + C \cdot t^3/3 + D \cdot t^4/4 - E/t + F - H,$$

В правой части этих соотношений F, G, H – коэффициенты.

Химический потенциал вещества.

Одним из основных понятий при анализе фазовых и химических равновесий можно считать химический потенциал вещества μ_i , который является парциальным молярным значением энергии Гиббса термодинамической системы, [1]

Оглавление

Белов Г.В., Трусев Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = G_i = H_i - TS_i$$

В курсе химической термодинамики, [1], показано, что для газообразных веществ в приближении идеального газа справедливо

$$\mu_i = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T) + RT \ln(p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i p), i \in I_G, \quad (1.8)$$

I_G – множество индексов веществ, входящих в состав газовой фазы

$$\mu_i^\circ(T) = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T),$$

где $H_i^\circ(T), S_i^\circ(T)$ – энтальпия и энтропия вещества i в стандартном состоянии, x_i – молярная доля вещества i в смеси. Напомним, что соотношение (1.8), строго говоря, должно быть записано так

$$\mu_i = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T) + RT \ln(p_i / p_0) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(x_i p / p_0), i \in I_G,$$

где p_0 – стандартное давление. Таким образом, при использовании (1.8) давление следует выражать в тех же единицах, в которых выражено стандартное давление.

Химический потенциал реального газа удобно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(p_i) + \Delta\mu_i, i \in I_G. \quad (1.9)$$

или более компактно:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i(T, V, \bar{n}), i \in I_G,$$

f_i – летучесть, вычисляемая либо при помощи уравнения состояния, либо на основании экспериментальных данных.

Рассуждая аналогичным образом, выражение для расчета химического потенциала компонента раствора можно представить в виде

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i(T, p, \bar{n}), i \in I_M, \quad (1.10)$$

где a_i – активность i – го компонента раствора, I_M – множество индексов веществ, входящих в состав конденсированного раствора. Или

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i \gamma_i(T, p, \bar{n})), i \in I_M, \quad (1.11)$$

где γ_i – коэффициент активности i – го компонента раствора.

Химический потенциал конденсированного вещества, образующего однокомпонентную фазу, без учета ее реальных свойств равен

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T). \quad (1.12)$$

Обобщая, можно сказать, что независимо от вида используемой модели фазы, в которой находится вещество i , его химический потенциал можно представить в виде суммы

[Оглавление](#)

двух слагаемых

$$\mu_i = \mu_i^{ид} + \Delta\mu_i,$$

где первое слагаемое в правой части соответствует значению химического потенциала, соответствующего идеальной модели фазы, а второе слагаемое характеризует отклонение от идеальности.

Расчет равновесного состава

Математическая формулировка задачи расчета равновесного состава.

В соответствии с принятым определением равновесного состояния будем считать, что в данный момент времени рассматриваемая термодинамическая система изолирована от внешних воздействий. Будем считать, что нам известно содержание химических элементов в системе и значения двух термодинамических параметров. Из законов термодинамики следует, что в состоянии равновесия энтропия изолированной системы максимальна. Поэтому задачу расчета равновесного состава можно свести к отысканию координат условного максимума энтропии.

В качестве координат экстремума будем использовать количества (числа молей или концентрации) индивидуальных веществ n_i .

Математическая формулировка задачи выглядит так:

$$S(U, V, \bar{n}) \Rightarrow \max \quad (2.1)$$

при соблюдении следующих условий изолированности термодинамической системы от окружающей среды

- условия замкнутости (уравнения материального баланса)

$$\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i = b_j, \quad j = \overline{1, m}, \quad (2.2)$$

- условий механической и термической изолированности

$$dV = 0, \quad dU = 0, \quad (2.3)$$

а также очевидного условия неотрицательности чисел молей веществ

$$n_i \geq 0, \quad i \in I_T, \quad (2.4)$$

здесь I_T - множество индексов всех веществ, включенных в рассматриваемую систему, $\bar{n}$ - вектор состава, компонентами которого являются значения n_i , $i \in I_T$, m - число элементов в системе, N - общее число веществ, образующих систему, a_{ji} - количество атомов j -го элемента в i -м веществе, b_j - содержание j -го элемента в системе.

При помощи метода неопределенных множителей Лагранжа, [4], задачу отыскания

[Оглавление](#)

координат условного экстремума можно свести к решению системы нелинейных уравнений и неравенств.

Запишем функцию Лагранжа с учетом ограничений в виде

$$\Lambda = S + \sum_{j=1}^c \lambda_j \left(\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i - b_j \right), \quad (2.5)$$

где λ_j – неопределенные множители Лагранжа. Поскольку S – вогнутая функция в координатах $(U, V, \bar{n})$, с использованием теории выпуклого программирования, можно получить следующие соотношения

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = (\partial S / \partial n_i)_{U, V, n_{i \neq i}} + \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ji} = 0, \text{ то } n_i \geq 0, i \in I_T, \quad (2.6)$$

$$\text{если } \partial \Lambda / \partial n_i = (\partial S / \partial n_i)_{U, V, n_{i \neq i}} + \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ji} < 0, \text{ то } n_i = 0, i \in I_T, \quad (2.7)$$

$$\partial \Lambda / \partial \lambda = \sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, m}. \quad (2.8)$$

Запись $n_{i \neq i}$ означает, что при дифференцировании по n_i значения чисел молей всех веществ системы, кроме i -го, остаются постоянными. В целом, полученная система уравнений и неравенств есть не что иное, как явная аналитическая запись утверждения о том, что вогнутая функция S принимает максимальное значение на выпуклом множестве ограничений.

Из фундаментального соотношения Гиббса

$$TdS = dU + pdV - \sum_{i \in I_T} \mu_i dn_i \quad (2.9)$$

следует, что

$$(\partial S / \partial n_i)_{U, V, n_{i \neq i}} = -\mu_i / T, \quad (2.10)$$

где μ_i – химический потенциал вещества i . Тогда систему уравнений и неравенств для расчета равновесного состава можно записать в таком виде

$$\text{если } \mu_i - \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ji} = 0, \text{ то } n_i \geq 0, i \in I_T, \quad (2.11)$$

$$\text{если } \mu_i - \sum_{j=1}^c \lambda_j a_{ji} > 0, \text{ то } n_i = 0, i \in I_T, \quad (2.12)$$

$$\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, m}, \quad (2.13)$$

Неизвестными, подлежащими определению, являются множители Лагранжа λ_j и числа молей

[Оглавление](#)

веществ n_i .

Соотношение (2.12) используется только в том случае, если фазовый состав термодинамической системы неизвестен, т.е. оно применяется в расчете для установления фазового состава термодинамической системы. Причем знак равенства, (2.11), имеет место, если соответствующая фаза присутствует в равновесной системе (или находится на грани появления), в противном случае справедливо неравенство (2.12).

Расчет равновесного состава многокомпонентной гомогенной системы.

Систему уравнений для расчета равновесного состава гомогенного раствора (газовой смеси) можно получить из (2.11)-(2.13) следующим образом. Как следует из (1.8) для компонентов газовой фазы справедливо

$$\mu_i = H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T) + RT \ln(p) + RT \ln(n_i / n_\Sigma) = G_i(T, p) + RT \ln(n_i / n_\Sigma), i \in I_G,$$

где

$$n_\Sigma = \sum_{i \in I_G} n_i. \quad (2.14)$$

Обозначим

$$g_i = \ln p + [H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)] / RT, i \in I_G,$$

тогда соотношения (2.11) и (2.13) можно записать так

$$g_i + \ln(n_i / n_\Sigma) + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, i \in I_G, \quad (2.15)$$

$$\sum_{i \in I_G} a_{ji} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, m}. \quad (2.16)$$

Поскольку фазовый состав системы в данном случае известен (фаза только одна), соотношения (2.12) можно исключить из рассмотрения. Неизвестными в системе уравнений (2.14)-(2.16) являются числа молей веществ n_i , их сумма n_Σ и множители Лагранжа λ_j .

Система уравнений является нелинейной и решается итерационно.

Расчет равновесного состава многокомпонентной гетерогенной системы.

Если термодинамическая система может содержать отдельные (не смешивающиеся) конденсированные фазы, причем фазовый состав системы заранее неизвестен, то расчетную систему уравнений можно записать в таком виде

$$g_i + \ln(n_i / n_\Sigma) + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j = 0, i \in I_G, \quad (2.17)$$

$$n_\Sigma = \sum_{i \in I_G} n_i, \quad (2.18)$$

[Оглавление](#)

$$g_i + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j \geq 0, i \in I_C, \quad (2.19)$$

$$\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i - b_j = 0, j = \overline{1, m}. \quad (2.20)$$

Здесь I_C – множество индексов веществ, образующих отдельные конденсированные фазы. Для конденсированных веществ $g_i = [H^\circ_i(T) - TS^\circ_i(T)] / RT, i \in I_C$.

Как видно из приведенных соотношений, химический потенциал вещества выражают обычно либо как функцию температуры, давления и состава, либо как функцию температуры, объема и состава. Однако на практике эти параметры не всегда известны до проведения расчета. Например, при анализе процесса горения в реакторе проточного типа задаются обычно давление, состав и энтальпия реагентов, а при расширении продуктов сгорания в сопле равновесный состав нужно рассчитать для заданных значений энтропии и давления. Эти, а также ряд подобных задач можно решить в рамках представленного подхода, если дополнить систему уравнений и неравенств (2.17)-(2.20) уравнением состояния газовой фазы и соотношениями для расчета внутренней энергии, энтальпии и энтропии системы

$$U = \sum_i U_i n_i, \quad (2.21)$$

$$H = \sum_i H_i n_i, \quad (2.22)$$

$$S = \sum_i S_i n_i. \quad (2.23)$$

Расчет теплофизических свойств газовых смесей.

Расчет производных состава и скорости звука

Теплоемкость многокомпонентной системы можно рассчитать при помощи соотношений

$$C_p = \sum_{i \in I_T} [\partial(n_i H_i^\circ) / \partial T]_p, \quad (3.1)$$

$$C_v = \sum_{i \in I_T} [\partial(n_i U_i^\circ) / \partial T]_v. \quad (3.2)$$

Если в исследуемой системе невозможно протекание химических реакций, то

$$C_p = \sum_{i \in I_T} n_i C_{pi}(T), \quad (3.3)$$

[Оглавление](#)

$$C_V = \sum_{i \in I_T} n_i C_{Vi}(T). \quad (3.4)$$

В противном случае, для расчета теплоемкостей следует пользоваться более общими соотношениями

$$C_p'' = \sum_{i \in I_T} [n_i (\partial H_i^\circ / \partial T)_p + H_i^\circ (\partial n_i / \partial T)_p] = C_p + \sum_{i \in I_T} H_i^\circ (\partial n_i / \partial T)_p \quad (3.5)$$

$$C_V'' = \sum_{i \in I_T} [n_i (\partial U_i^\circ / \partial T)_p + U_i^\circ (\partial n_i / \partial T)_p] = C_V + \sum_{i \in I_T} U_i^\circ (\partial n_i / \partial T)_p. \quad (3.6)$$

Теплоемкости, вычисленные при помощи соотношений (3.3), (3.4), называются «замороженными», а вычисленные при помощи соотношений (3.5), (3.6) – «равновесными». Как нетрудно видеть, при расчете равновесных теплоемкостей учитываются тепловые эффекты химических реакций. Разница между равновесными и замороженными теплоемкостями может быть очень существенной, это обстоятельство обязательно нужно учитывать при проведении теплотехнических расчетов. Скорость звука обычно определяется из соотношения

$$a^2 = (\partial p / \partial \rho)_S = -V^2 (\partial p / \partial V)_S, \quad (3.7)$$

в основу которого положено допущение о том, что процессы распространения слабых возмущений являются изэнтропийными.

В зависимости от того, как протекают процессы в звуковой волне, также различают равновесную и замороженную скорости звука. Соотношения для расчета замороженной скорости звука приводятся в учебниках термодинамики, [3]

$$a = \sqrt{k p V}, \quad (3.8)$$

где k – показатель адиабаты, $k = (\partial H / \partial U)_S$, [3]. Для идеального газа определяется по формуле

$$k = \frac{C_p}{C_V}.$$

Равновесная скорость звука a'' вычисляется в предположении, что все химические и фазовые превращения в звуковой волне проходят до конца. Иными словами, при сжатии и расширении химический состав среды успевает измениться в соответствии с изменениями температуры и давления, поэтому при прохождении волны в ней поддерживается химическое и фазовое равновесие. Если рассматриваемая среда содержит газовую и конденсированные фазы, то частицы конденсата имеют ту же температуру, и перемещаются вместе с ним.

[Оглавление](#)

Используя термодинамические соотношения, нетрудно получить выражение

$$(a'')^2 = V^2 \frac{C_p''}{C_v''} \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial V / \partial T)_p}, \quad (3.9)$$

где C_p'' , C_v'' - равновесные теплоемкости, т.е. теплоемкости, определяемые в предположении, что в процессе изменения температуры при $p = \text{const}$ и $V = \text{const}$ среда сохраняет состояние химического и фазового равновесия. Как видно из соотношений (3.5) и (3.6) для расчета равновесных теплоемкостей необходимо знать величины производных состава $(\partial n_i / \partial T)_p$, $(\partial n_i / \partial T)_V$. Значения этих производных можно определить путем дифференцирования по температуре уравнений (2.17)–(2.20) при постоянных значениях давления и температуры, [5]. Зная значения производных состава, можно также найти, чему равны производные $(\partial V / \partial T)_p$ и $(\partial p / \partial T)_V$.

Зависимость равновесной и замороженной теплоемкости воздуха от температуры при давлении 1 бар приведена на рис. 1.1. Как видно из рисунка, значения теплоемкостей могут существенно отличаться. На рис. 1.2 приводится зависимость равновесного и замороженного показателей адиабаты воздуха при давлении 1 бар.

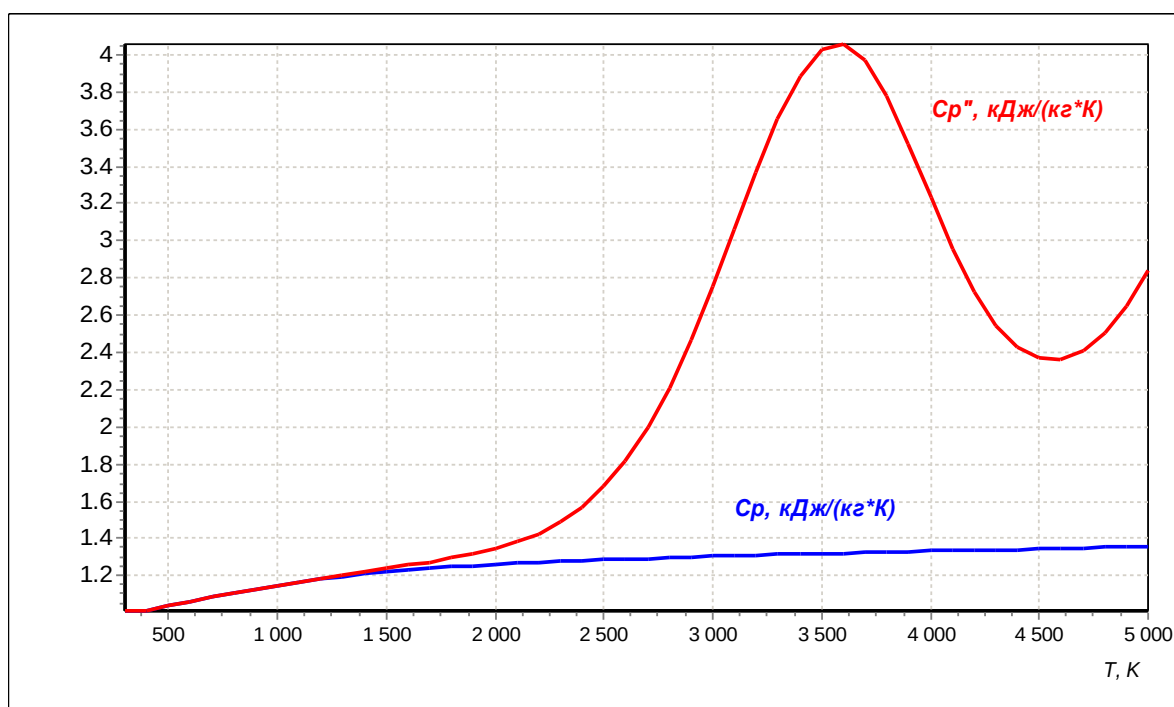


Рис. 1.1 Равновесная C_p'' и замороженная C_p теплоемкости воздуха.

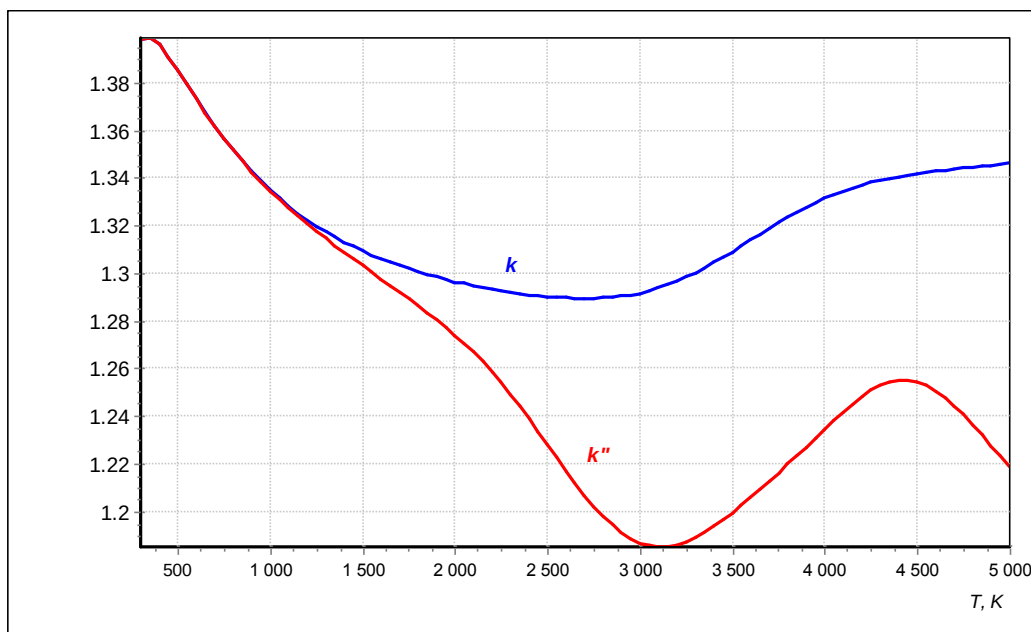


Рис. 1.2. Равновесный k и замороженный k показатели адиабаты.

Существует и более простой, но приближенный способ вычислений C_p'' , C_v'' , a'' – путем численного дифференцирования. Чтобы найти значения C_v'' и производных $(\partial p / \partial T)_v, (\partial V / \partial T)_p$ в этом случае нужно провести два дополнительных расчета равновесного состава с заданными значениями $(V_0, T_0 + \Delta T)$ и $(p_0, T_0 + \Delta T)$. Здесь параметры с индексом «0» относятся к основному равновесному состоянию. В результате первого расчета получаем значения U_1, p_1 , второй расчет дает значение V_2 .

$$C_v'' \approx (U_1 - U_0) / \Delta T, \quad (3.10)$$

$$(\partial p / \partial T)_v \approx (p_1 - p_0) / \Delta T, \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{(\partial p / \partial T)_v}{(\partial V / \partial T)_p}, \quad (3.12)$$

$$(\partial V / \partial T)_p \approx (V_2 - V_0) / \Delta T. \quad (3.13)$$

Величина C_p'' может быть найдена при помощи соотношения

$$C_p'' = C_v'' - T \frac{(\partial p / \partial T)_v^2}{(\partial p / \partial V)_T}. \quad (3.14)$$

Показатель адиабаты $k'' = (\partial H / \partial U)_s$, который связан со скоростью звука соотношением

$$a'' = \sqrt{k'' p V}, \quad (3.13)$$

определяется по формуле

[Оглавление](#)

$$k'' = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \frac{C_p''}{C_v''} .$$

2. THERBASE – программа для работы с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ

В Термоцентре им. В.П. Глушко РАН в течение многих лет проводится работа по анализу и обработке данных о термодинамических и термохимических свойствах индивидуальных веществ. Эта информация содержится в справочниках и в базе данных компьютера. Рекомендуемые данные предназначены для использования в научных исследованиях и инженерных расчетах, при постановке и планировании физико-химических исследований и натурных испытаний, в автоматизированных системах научной информации и системах автоматизированного проектирования, при подготовке специалистов в высших учебных заведениях и т.д.

Принципиальной особенностью системы ИВТАНТЕРМО, отличающей ее от подавляющего числа аналогичных банков данных, является то, что накапливаемые в системе термодинамические данные не заимствуются из различных источников, а вычисляются по постоянным, отобранным в результате критического анализа и обработки всех первичных данных, имеющихся в литературе. Соответствующие обработка и расчеты выполняются с помощью комплекса методов, алгоритмов и программ, созданных при подготовке справочного издания "Термодинамические свойства индивидуальных веществ" [2] и развиваемых его авторами в последние годы для ИВТАНТЕРМО. В настоящее время база данных содержит сведения о свойствах около 3000 веществ, образованных из 96 химических элементов.

Учебная версия базы данных содержит информацию о термодинамических, термохимических и теплофизических свойствах примерно 100 веществ, образованных из 5 химических элементов (C, H, O, N и Ar).

Программа THERBASE предоставляет доступ ко всей информации о веществах, хранящейся в базе данных: химическая формула вещества и его название, реакция диссоциации (сублимации), значения стандартной энтальпии образования, теплоёмкости, энтропии и энтальпии в стандартном состоянии, составляющая ядерного спина, а также значения коэффициентов аппроксимирующего полинома, сведения о погрешностях энтальпии образования и приведенной энергии Гиббса. Программа позволяет осуществлять просмотр оглавления базы данных, поиск информации о веществе или группе веществ, изменять эту информацию, заносить в базу данных новую информацию, проводить

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

термодинамический анализ заданной химической реакции и т.д. THERBASE может отображать информацию в форматах таблиц ТСИБ и JANAF, построенных в заданном интервале температур с заданным шагом. Данные из таблиц можно записать в дисковый файл. Предусмотрена возможность представления информации из таблиц в виде графиков на экране дисплея. При необходимости график можно распечатать.

Работа с базой данных

Эта программа предназначена для просмотра и корректировки информации о веществе. Кроме того, она позволяет заносить в базу данных сведения о новом веществе. Программа позволяет работать с двумя базами данных: Main и Own. База Main содержит данные ИВТАНТЕРМО о свойствах веществ. База Own может быть использована для хранения ограниченного набора сведений о группе веществ или в экспериментальных целях, например, для хранения данных пользователя об интересующих его веществах. Формат хранения информации в обеих базах данных один и тот же. Данные могут быть скопированы из базы Main в базу Own. Название активной базы данных показано на панели над меню программы.

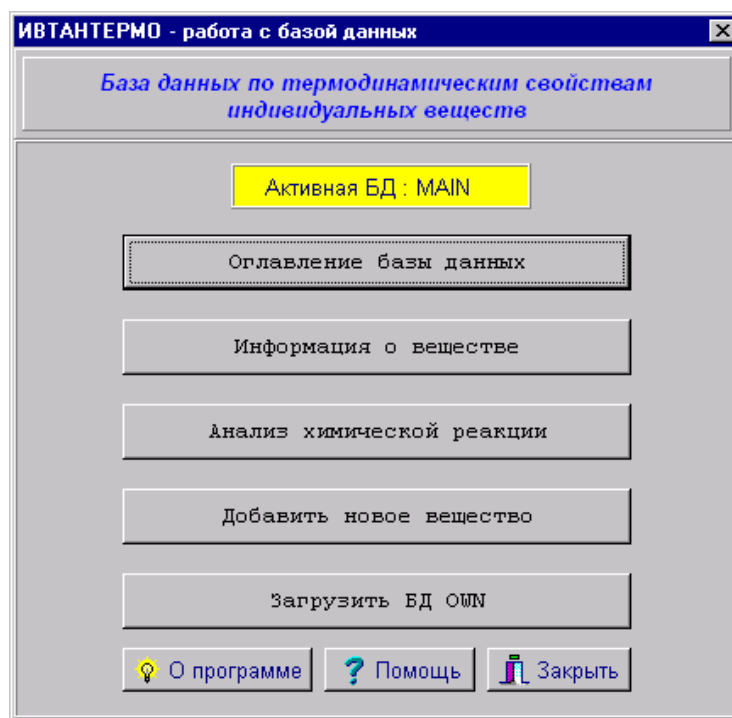


Рис. 2.1. Главное окно программы THERBASE.

Меню содержит следующие пункты (рис. 2.1):

- оглавление базы данных
- информация о веществе

[Оглавление](#)

- термодинамический анализ химической реакции
- добавить вещество
- загрузить Main/Own.

Оглавление базы данных

Данное окно (рис. 2.2) отображает список химических формул веществ, их названия и основные сведения о выбранном веществе. Поля ввода и кнопки имеют следующее назначение.

БЫСТРЫЙ ПОИСК - это поле ввода позволяет осуществлять поиск вещества в списке по формуле или по названию. Тип поиска зависит от того, какая из двух колонок таблицы (Формула или Название) является активной. Для того, чтобы сделать колонку активной, достаточно щелкнуть в ней левой кнопкой мыши.

ПОЗИЦИЯ - это поле ввода показывает номер вещества в списке. Кроме того, оно может быть использовано для поиска по этому номеру.

Панель, расположенная справа от общего списка, отображает следующую информацию о выбранном веществе: формула, $C_p(298)$, $S(298)$, $H(298)-H(0)$, $\Delta H(0)$, $\Delta H(298)$.

Группа **ДЕЙСТВИЯ** содержит три кнопки: ПРОСМОТР, ВЫБОР ЭЛЕМЕНТОВ и ВСЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

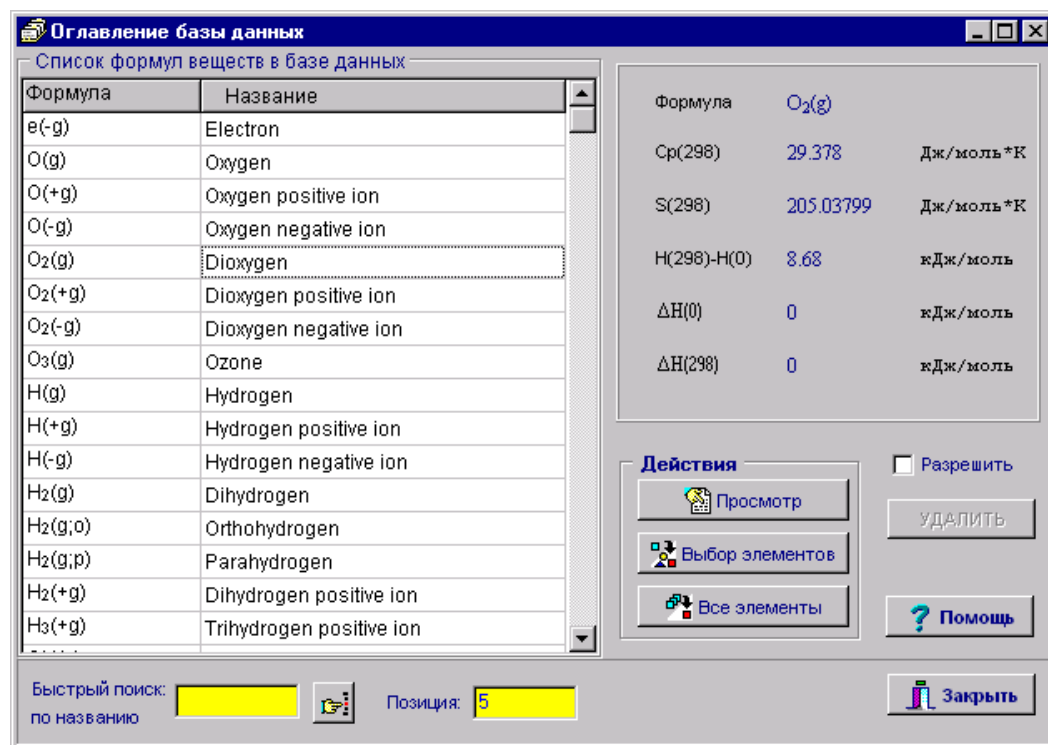


Рис. 2.2. Оглавление базы данных.

Оглавление

ПРОСМОТР - предоставляет доступ ко всей информации о выбранном веществе из активной базы данных.

ВЫБОР ЭЛЕМЕНТОВ - позволяет выбрать из общего списка только те вещества, которые содержат элементы из заданного набора (дополнительно можно учесть фазовое состояние веществ).

ВСЕ ЭЛЕМЕНТЫ - эта кнопка отменяет предыдущее действие, после ее нажатия общий список вновь содержит все вещества из базы данных.

Выключатель РАЗРЕШИТЬ - предотвращает возможность случайного удаления информации из базы данных. Когда поле выключателя отмечено (включено), кнопка УДАЛИТЬ является доступной. Нажатие кнопки УДАЛИТЬ приводит к удалению из активной базы данных всех сведений о выбранном веществе.

Информация о веществе

Информация о веществе представлена в виде записной книжки с пятью страницами (рис. 2.3). Первая страница содержит формулу вещества, дополнительные сведения о фазовом состоянии, его название, класс точности, молекулярную массу, реакцию диссоциации (сублимации) и энтальпию этой реакции DHR , а также следующие термодинамические данные

$DH(0)$ - энтальпия образования при $T = 0$ К,

$DH(298)$ - энтальпия образования при $T = 298.15$ К,

$C_p(298)$ - изобарная теплоемкость при 298.15 К,

$S(298)$ - энтропия при 298.15 К,

$H(298) - H(0)$ - изменение энтальпии,

$S(\text{яд})$ - составляющая ядерного спина.

Рис. 2.3. Информация о свойствах вещества.

Здесь же содержатся сведения об источнике и дате ввода информации. Кнопки ТСИВ и JANAF позволяют построить таблицу термодинамических свойств как функцию температуры в форматах "Термодинамические Свойства Индивидуальных Веществ" (ТСИВ) и JANAF ("Joint Army-Navy-Air Force") соответственно.

Класс точности характеризует погрешности табулированных величин. Он выражается

- числом, определяющим пределы погрешности энергии Гиббса F при 3000 К ,
- буквой, определяющей погрешность величины $\Delta_r H^\circ(0)$.

Значения соответствующих чисел и букв приводятся в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1. Погрешности $F^\circ(3000\text{ К})$, Дж·К⁻¹·моль⁻¹

Число	1	2	3	4	5	6	7
Погрешность	≤ 0.03	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 1	≤ 3	≤ 10	> 10

Таблица 2.2. Погрешности $\Delta_r H^\circ(0)$, кДж·моль⁻¹

Буква	A	B	C	D	E	F	G
Погрешность	≤ 0.1	≤ 0.3	≤ 1	≤ 3	≤ 10	≤ 40	> 30

Переключатель ЕДИНИЦЫ - позволяет выбрать размерность представленных данных, включая коэффициенты аппроксимирующего полинома.

Выключатель РАЗРЕШИТЬ предотвращает возможность случайного сохранения или редактирования данных. Если требуется отредактировать данные, следует "включить" (отметить) выключатель. Когда поле выключателя отмечено, кнопка ЗАПИСЬ является доступной. Нажатие этой кнопки приводит к записи в базу данных с экрана в активную базу

[Оглавление](#)

данных.

ЗАПИСЬ В Own - эта кнопка доступна только в том случае, когда работа осуществляется с базой Main. Нажатие кнопки осуществляет запись всей информации о веществе из базы Main в базу Own. Если вещество с данной формулой уже имеется в базе Own, запись не производится.

Кнопка ОТЧЕТ служит для записи информации о веществе в текстовый файл *report.txt*. Эта кнопка доступна только в том случае, если номер открытой страницы больше единицы. В текстовый файл заносится информация с первой страницы, коэффициенты соответствующего полинома и температурные интервалы аппроксимации. Тип полинома зависит от номера открытой страницы. Файл *report.txt* автоматически очищается при запуске программы THERBASE. Во время работы программы вся новая информация добавляется в конец файла.

Страница 2 (рис. 2.4) содержит информацию о коэффициентах аппроксимирующего полинома для приведенной энергии Гиббса $F = -[G(T)-H(0)]/T$ и значения границ температурных интервалов, ограничивающих область применимости коэффициентов полинома.

Страницы 3, 4 и 5 содержат аналогичную информацию о полиномах для теплоемкости, энтропии и энтальпии соответственно. На странице 3 дополнительно указаны значения $DH(tr)$ - теплоты фазовых переходов.

Г-коэффициенты аппроксимирующего полинома для O2(g)

Стр. 2

Tmin	298.15	1500	6000	
Tmax	1500	6000	20000	
f1	2.492233E+2	2.794296E+2	2.883453E+2	
f2	2.015412E+1	3.038852E+1	7.893813E+1	
f3	1.031281E-3	6.649228E-3	-2.679281E+0	
f4	-2.264094E-1	-1.485634E-2	2.672222E+1	
f5	1.403653E+2	2.207149E+1	-1.767557E+1	
f6	-2.952173E+2	-8.069935E+0	1.719744E-1	
f7	3.475075E+2	1.725359E+0	1.768801E-1	

$F = f1 + f2 \cdot \ln(x) + f3/x^2 + f4/x + f5 \cdot x + f6 \cdot x^2 + f7 \cdot x^3$, $x = T/10000$ (Дж/моль * К)

1) Термодинамическая информация 2) F - полином 3) Cp - полином 4) S - полином 5) H - полином

Рис. 2.4. Коэффициента аппроксимирующего полинома.

[Оглавление](#)

Таблица в формате ТСИВ

Таблица в формате ТСИВ (рис. 2.5) содержит значения теплоемкости C_p° , энергии Гиббса, отнесенной к $T = 0\text{K}$, F° , энтропии S° , изменения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, величину десятичного логарифма константы реакции диссоциации (сублимации) $\text{Log}_{10}(K_p)$, значения энергии Гиббса G° и полной энтальпии I° . Колонка таблицы $\text{Log}_{10}(K_p)$ заполняется только в том случае, если указана реакция диссоциации (сублимации). Таблица может быть построена для любого температурного интервала от 298 до T_{max} . Максимальная температура T_{max} для газообразных неорганических веществ равна 6000, 10000 или 20000 К. Для веществ в конденсированном состоянии - это температура, при которой давление насыщенного пара или продуктов диссоциации достигает 100 атм. Ограничение на величину T_{max} можно отменить путем "включения" выключателя РАЗРЕШИТЬ ЭКСТРАПОЛЯЦИЮ.

Группа ДЕЙСТВИЕ содержит три кнопки: ТАБЛИЦА, ГРАФИК и ОТЧЕТ.

Кнопка ТАБЛИЦА позволяет построить (или перестроить) таблицу с указанными значениями T_{min} , T_{max} и ΔT , а также выбранной размерностью энергии и температуры.

Термодинамические свойства (ТСИВ)

O2(g) ☒ Разрешить экстраполяцию

T	$C_p(T)$	$F(T)$	$S(T)$	$H(T)-H(0)$	$\text{Log}_{10}(K_p(T))$	$G(T)$
К	Дж/моль*К	Дж/моль*К	Дж/моль*К	кДж/моль		кДж/моль
298.15	29.378	175.925	205.038	8.680	-81.2054	-61.132
300.00	29.386	176.105	205.220	8.734	-80.6670	-61.512
400.00	30.145	184.499	213.766	11.707	-58.9457	-82.479
500.00	31.123	191.057	220.597	14.770	-45.8788	-104.209
600.00	32.081	196.473	226.357	17.931	-37.1474	-126.564

Интервал
 T_{min} 300.00 К
 T_{max} 20000.00 К
 ΔT 100.00 К

Единицы измерения
 Энергия: ☒ Дж ☐ кал
 Температура: ☒ К ☐ С
 Количество: ☒ моль ☐ кг

Действие
 Таблица График Отчет
 ? Помощь Заккрыть

Рис. 2.5. Таблица термодинамических функций.

Кнопка ГРАФИК позволяет графически отобразить на экране дисплея температурную зависимость одного или нескольких параметров из таблицы. Эта кнопка доступна только при заполненной таблице. Выбор параметра для графического анализа производится нажатием левой кнопки мыши в требуемой колонке (только не на сером поле). Для выбора нескольких параметров одновременно следует нажать левую кнопку мыши в самой левой колонке и, удерживая ее нажатой, протащить до самой правой колонки, затем кнопку отпустить.

Кнопка ОТЧЕТ служит для записи информации из таблицы в текстовый файл

[Оглавление](#)

report.txt.

Группа ИНТЕРВАЛ содержит три поля редактирования, которые предназначены для указания нижней и верхней границ температурного интервала, используемого при построении таблицы, а также величины шага.

Группа ЕДИНИЦЫ содержит две группы переключателей для выбора размерностей энергии, температуры и количества вещества.

Выключатель РАЗРЕШИТЬ ЭКСТРАПОЛЯЦИЮ разрешает или запрещает экстраполяцию выше максимальной температуры при построении таблицы. Экстраполяция осуществляется при $C_p = \text{const}$, где C_p равно значению теплоемкости вещества при температуре, соответствующей величине верхнего температурного интервала последнего полинома.

В данной версии программы таблица может содержать до 200 строк, поэтому, если шаг по температуре слишком мал или температурный интервал слишком велик, после нажатия клавиши ТАБЛИЦА на экране появится предупреждающее сообщение.

Таблица в формате JANAF

Таблица в формате JANAF содержит значения теплоемкости C_p , энтропии S , энергии Гиббса, отнесенной к $T = 298.15 \text{ K}$, $-[G-H(T_r)]/T$, изменения энтальпии $H - H(T_r)$, а также значения энтальпии образования DELfH , энергии Гиббса образования DELfG и величину десятичного логарифма константы реакции образования данного вещества из элементов в стандартном состоянии $\text{Log10}(K_f)$. Три последние колонки таблицы заполняются только в том случае, если соответствующие значения могут быть вычислены на основании информации, содержащейся в базе данных. Таблица может быть построена для любого температурного интервала от 298 K до T_{max} .

Назначение кнопок, переключателей и выключателей в данном окне, а также действия, необходимые для графического отображения информации из таблицы описаны в предыдущем разделе (Таблица в формате ТСИВ).

Отдельно следует отметить, что если экстраполяция запрещена (см. выше РАЗРЕШИТЬ ЭКСТРАПОЛЯЦИЮ), то в некоторых случаях невозможно рассчитать величину температуры кипения, которая используется для построения таблицы в формате JANAF.

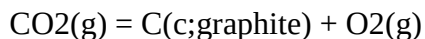
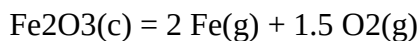
Термодинамический анализ химической реакции

Вид окна для ввода уравнений химических реакций приведен на рис. 2.6. В таблице можно записать от одного до десяти уравнений химических реакций. Для записи уравнений

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

реакции используется обычный химический формализм, например:



(см. также п. Химическая формула). Все вещества - участники реакции должны присутствовать в базе данных.

Не допускается использовать коэффициенты вида $1/3$ или $5/2$. Вместо них следует записать 0.33333 или 2.5.

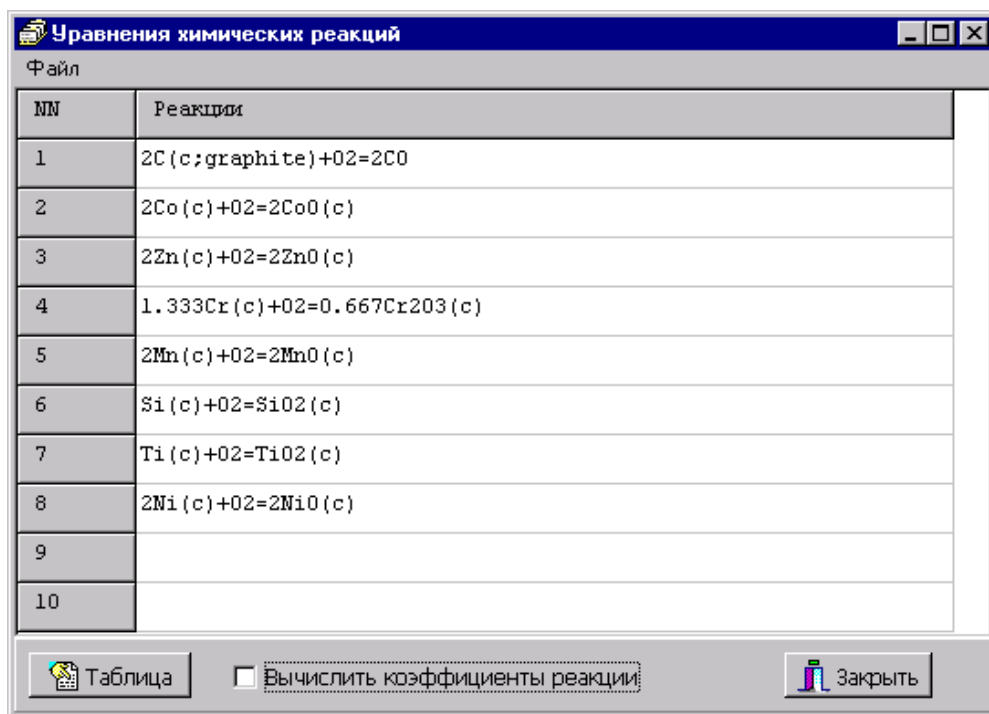


Рис. 2.6. Окно ввода уравнений химических реакций.

Расчет термодинамических характеристик реакции сопровождается анализом уравнения реакции и проверкой баланса элементов в левой и правой её части. При этом значения стехиометрических коэффициентов могут быть рассчитаны автоматически, если в поле “Вычислить коэффициенты реакции” указана галочка и баланс элементов не соблюдается. В том случае если требуется конкретная форма записи уравнения реакции (например, требуется расчет характеристик реакции на 1 моль O_2), автоматический расчет коэффициентов следует отключить.

Для просмотра таблицы результатов следует нажать кнопку «Таблица». Данное окно может иметь два вида в зависимости от количества заданных уравнений реакций. Если задано уравнение только одной реакции, то в таблице приводятся следующие её характеристики: $\Delta_r G$, $\Delta_r C_p$, $\Delta_r I$, $\Delta_r S$, $\Delta_r F$ и $\text{Log}_{10}(K_p)$, рис. 2.7. В противном случае, в табличном виде представлено значение только одного из перечисленных параметров, рис.

[Оглавление](#)

Назначение кнопок, переключателей и выключателей в данном окне, а также действия, необходимые для графического отображения информации из таблицы описаны в разделе **Таблица в формате ТСИВ**. Выбор параметра для отображения в таблице производится при помощи выпадающего списка в группе “Параметр”. Приведенный на рис. 2.9 пример иллюстрирует возможность определения температуры начала восстановления MnO(c) углеродом в форме графита.

Параметры реакции (реакций)						
$2\text{C(c;graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$						
T	DG(T)	DSr(T)	DN(T)	DS(T)	DF(T)	Log10(Kp(T))
K	кДж/моль	Дж/моль*К	кДж/моль	Дж/моль*К	Дж/моль*К	
300	-274.6341	11.668	-221.0383	178.6527	156.7069	47.8174
400	-292.6375	4.5691	-220.2512	180.9657	162.5387	38.214
500	-310.767	-0.4145	-220.0559	181.4222	166.29	32.4652
600	-328.8931	-4.1887	-220.2943	180.998	168.7851	28.6323
700	-346.9518	-7.1048	-220.8652	180.1237	170.4711	25.8895
800	-364.9103	-9.3451	-221.6928	179.0219	171.6104	23.8259
900	-382.7529	-11.0292	-222.7157	177.8191	172.3676	22.2141
1000	-400.4733	-12.2492	-223.8832	176.5901	172.8513	20.9183

Интервал

Tmin: 300 K

Tmax: 6000 K

ΔT: 100 K

Единицы измерения

Энергия: ☒ Джоуль ☐ калория

Температура: ☒ К ☐ С

Действие

Таблица График Отчет

Помощь Заккрыть

Рис. 2.7. Таблица термодинамических характеристик химических реакций.

Параметры реакции (реакций)				
DG(T)				
T	$2\text{C(c;graphite)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$	$2\text{Co(c)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{CoO(c)}$	$2\text{Zn(c)} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{ZnO(c)}$	$4\text{Cr(c)} + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c})$
K	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль	кДж/моль
300	-274.6341	-428.1628	-640.4066	-2117.0542
400	-292.6375	-412.6407	-620.257	-2062.9353
500	-310.767	-397.7025	-600.2607	-2009.6923
600	-328.8931	-383.1712	-580.4182	-1957.2498
700	-346.9518	-368.9252	-560.5364	-1905.4802
800	-364.9103	-354.7795	-538.8204	-1854.2502
900	-382.7529	-340.7477	-517.1379	-1803.4408

Интервал

Tmin: 300 K

Tmax: 6000 K

ΔT: 100 K

Единицы измерения

Энергия: ☒ Джоуль ☐ калория

Температура: ☒ К ☐ С

Параметр

DG(T)

Действие

Таблица График Отчет

Помощь Заккрыть

Рис. 2.8. Таблица изменения энергии Гиббса химических реакций с температурой.

Оглавление

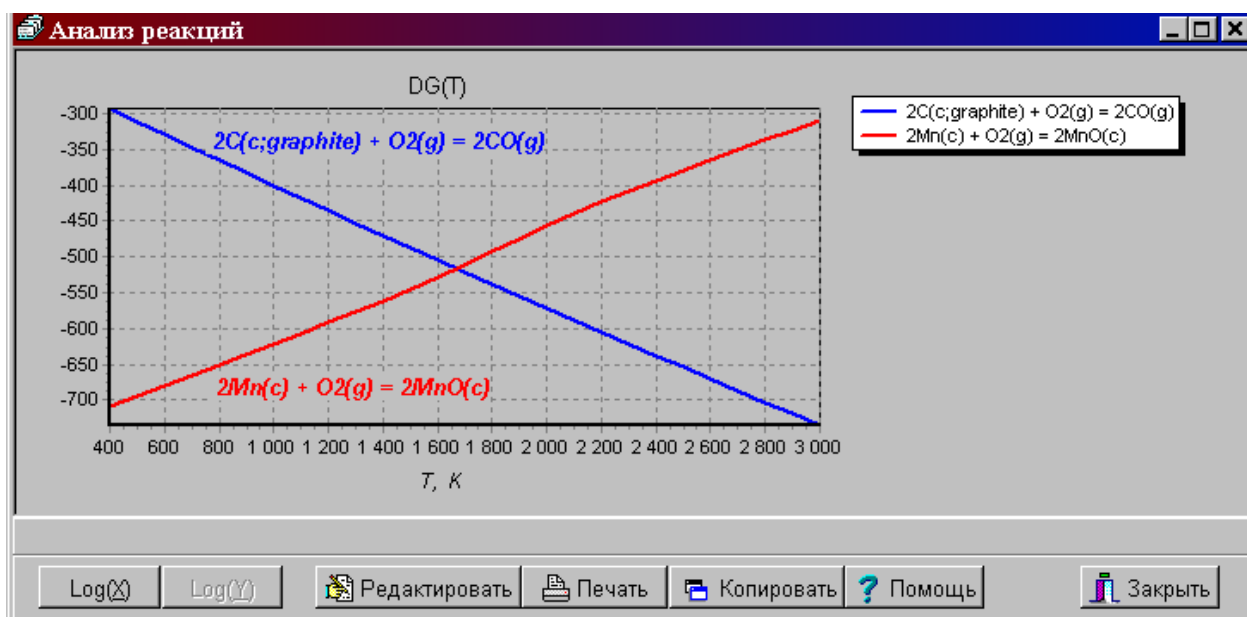


Рис. 2.9. Графическое представление температурной зависимости энергии Гиббса реакций.

Графики

Информацию из таблиц можно представить в виде кривых в окне ГРАФИКИ (рис. 2.10). Это окно содержит область графиков и следующие кнопки - LOG(X), LOG(Y), ПЕЧАТЬ, РЕДАКТИРОВАТЬ.

Кнопки LOG(X) и LOG(Y) позволяют изменить масштаб соответствующих осей координат. Кнопки доступны только в том случае, когда значения всех точек на соответствующей оси больше нуля.

Кнопка ПЕЧАТЬ позволяет распечатать график.

Кнопка РЕДАКТИРОВАТЬ предоставляет доступ к деталям оформления графика, позволяя изменить шрифт, цвета, заголовки, общий вид и т.д.

Кнопка КОПИРОВАТЬ предназначена для копирования графика в буфер обмена, после чего его можно использовать в программах работы с текстами (например, в WINWORD).

В правой части окна расположены метки, которые можно перемещать при помощи мыши в любую точку графика. Для перемещения метки следует нажать на ней левую кнопку мыши и, удерживая кнопку нажатой, переместить метку в нужное место. Затем отпустить кнопку мыши. После изменения масштаба или размеров окна эти метки возвращаются в исходное положение справа от графика.

Внутреннюю часть графика, расположенную между осями координат, можно перемещать в любом направлении путем нажатия правой кнопки мыши с последующим ее перемещением.

Любую часть графика можно представить в увеличенном виде. Для этого нужно

[Оглавление](#)

нажать левую кнопку мыши в левом верхнем углу исследуемого фрагмента и переместить мышь вправо и вниз до требуемого положения. Появившийся прямоугольник определит область увеличения. Чтобы восстановить исходный график, описанную процедуру следует повторить так, чтобы курсор мыши (с нажатой левой кнопкой) вышел за пределы графика (оси координат) вверх или влево.

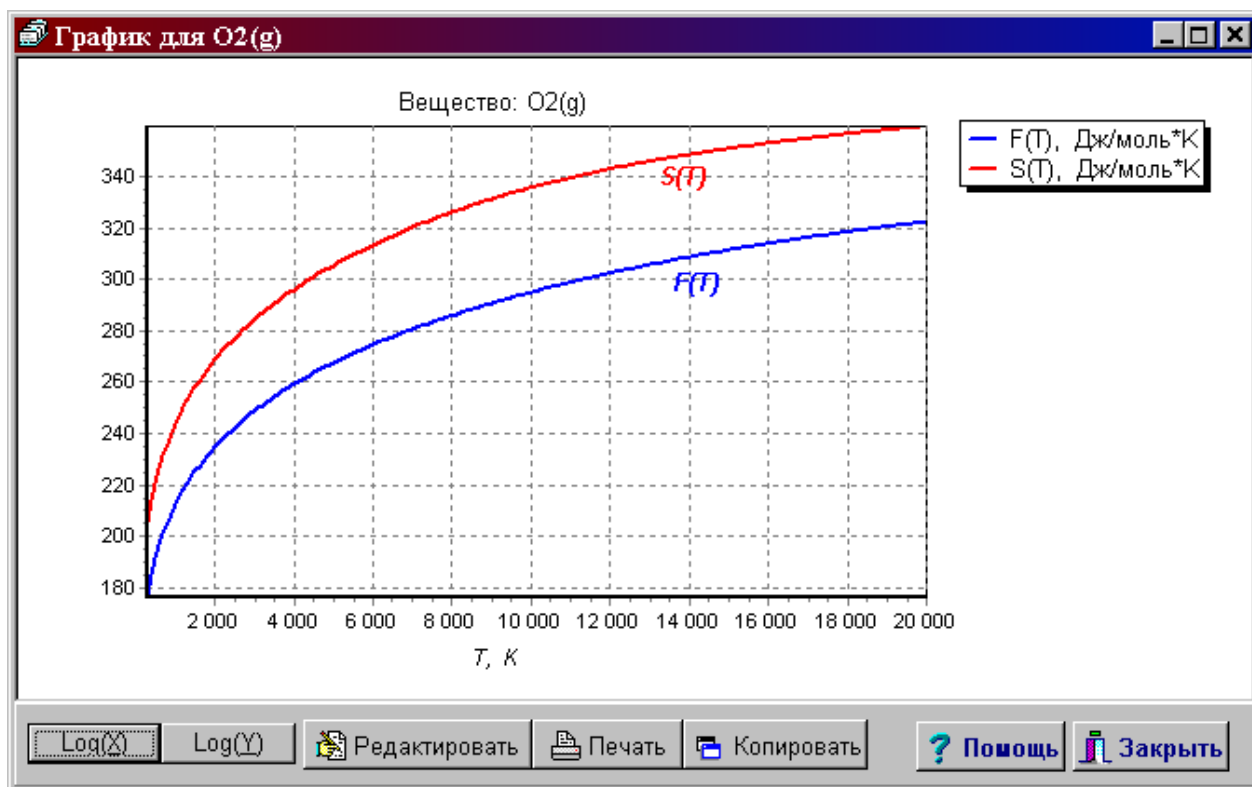


Рис. 2.10. Графики температурной зависимости термодинамических функций.

Периодическая система элементов

В программе предусмотрена возможность выбора из базы данных группы веществ, состоящих из заданных элементов. Данное окно (рис. 2.11) помогает задать список элементов для выбора группы веществ. Список элементов можно ввести непосредственно в соответствующее поле или его можно сформировать, нажимая левую кнопку мыши на кнопках с символами элементов. Повторное нажатие на кнопке удаляет элемент из списка.

Окно имеет две страницы. На первой странице элементы представлены в общепринятой последовательности, на второй странице - в термохимической последовательности.

Четыре переключателя в нижней части окна позволяют задать дополнительные ограничения для формирования группы веществ. Действие переключателей

- ВСЕ - никаких дополнительных ограничений,
- ГАЗЫ - выбрать только электронейтральные газообразные вещества,

[Оглавление](#)

- КОНД. В-ВА - выбрать только конденсированные вещества,
- ГАЗ ИОНЫ - выбрать только газообразные ионы.

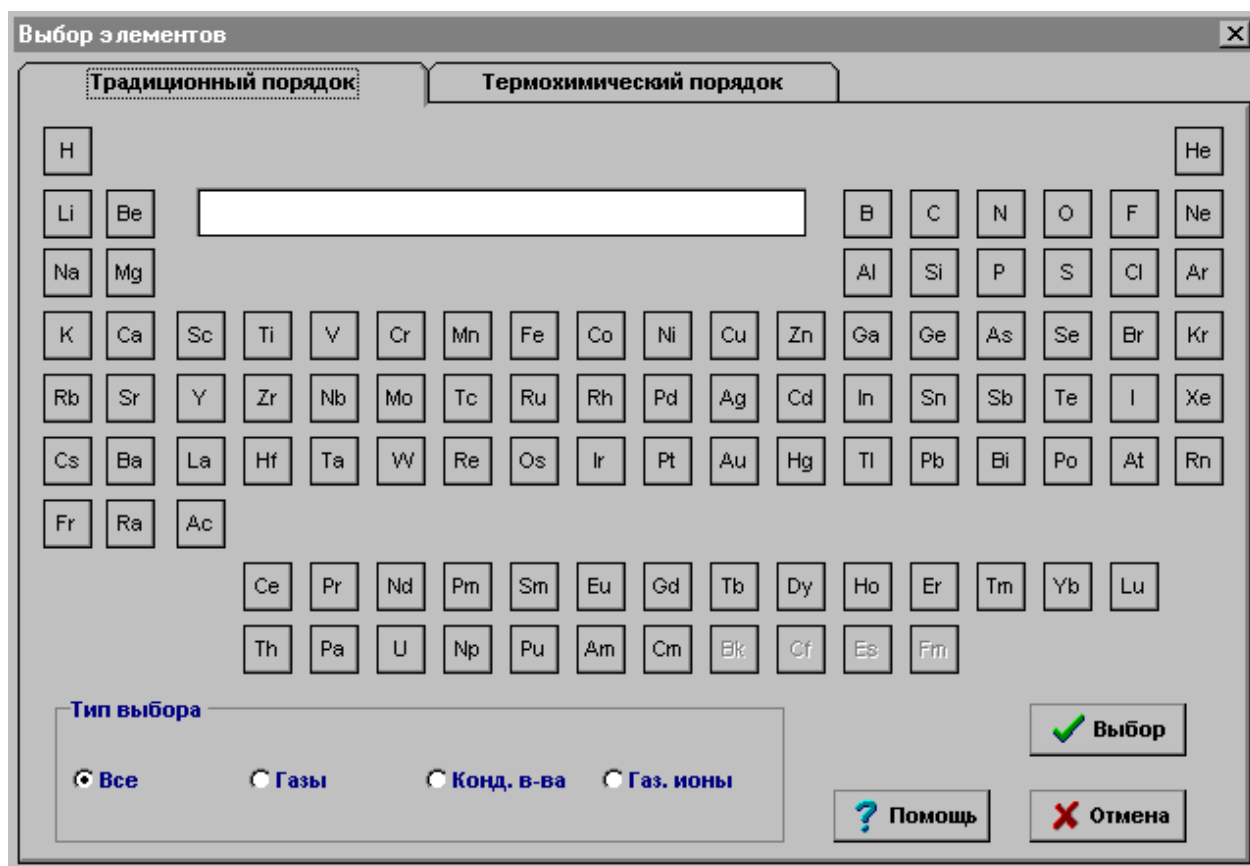


Рис. 2.11. Окно выбора химических элементов.

Уравнения, аппроксимирующие табулированные значения термодинамических функций

В базе данных ИВТАНТЕРМО хранятся коэффициенты уравнений, аппроксимирующие значения приведенной энергии Гиббса с точностью не хуже 0.03 Дж/(моль*К) для газов и абсолютно точно для конденсированных веществ. Эти уравнения имеют вид:

$$F(T) = -(G(T) - H(0)) / T = f_0 + f \cdot \ln X + f_{-2}/X^2 + f_{-1}/X + f_1 \cdot X + f_2 \cdot X^2 + f_3 \cdot X^3,$$

где $X = T/10000$.

Этим уравнениям соответствуют выражения для других термодинамических функций:

$$C_p(T) = c_0 + c_{-2}/X^2 + c_1 \cdot X + c_2 \cdot X^2 + c_3 \cdot X^3$$

$$S(T) = s_0 + s \cdot \ln X + s_{-2}/X^2 + s_1 \cdot X + s_2 \cdot X^2 + s_3 \cdot X^3$$

$$\frac{H(T) - H(0)}{T} = h_0 + h_{-2}/X^2 + h_{-1}/X + h_1 \cdot X + h_2 \cdot X^2 + h_3 \cdot X^3,$$

[Оглавление](#)

где

$$\begin{array}{lll}
 c_0 = f & s_0 = f_0 + f & h_0 = f \\
 c_{-2} = 2f_{-2} & s = f & h_{-2} = -2f_{-2} \\
 c_1 = 2f_1 & s_{-2} = -f_{-2} & h_{-1} = -f_{-1} \\
 c_2 = 6f_2 & s_1 = 2f_1 & h_1 = f_1 \\
 c_3 = 12f_3 & s_2 = 3f_2 & h_2 = 2f_2 \\
 & s_3 = 4f_3 & h_3 = 3f_3
 \end{array}$$

Следует отметить, что для газов точность аппроксимации этих функций существенно хуже, чем функции $F(T)$, и в значениях $C_p(T)$ может достигать нескольких единиц Дж/(моль*К). В случае использования нескольких уравнений для аппроксимации в различных температурных интервалах гладкость и непрерывность $C_p(T)$ и других функций в точках стыковки не обеспечивается.

Химическая формула

В общем случае химическая формула вещества включает четыре компонента

- * сама формула,
- * знак заряда,
- * признак фазового состояния,
- * комментарий.

Примеры: $H_2(g)$, $Fe_2O_3(c)$, $C(c;graphite)$, $e(-g)$, $H(+g)$.

Присутствие двух веществ с одной химической формулой в базе данных не допускается. При необходимости следует использовать комментарий, например $C(c;graphite)$ и $C(c;diamond)$.

Основой для записи формулы являются символы химических элементов и их количество. Символ элемента содержит либо одну заглавную букву (H, B, N) или заглавную и строчную букву (He, Li, Ar). Для обозначения количества разрешается использовать только целые положительные числа. Число, равное единице, можно не указывать.

Каждая формула должна включать признак фазового состояния, заключенный в круглые скобки: (g) - газ, (c), (l) - конденсированное вещество, (gl) - стекло, (am) - аморфное состояние.

Формула может состоять из нескольких "подформул" или формул в скобках. Непосредственно за закрывающей скобкой может стоять число. Первым символом в формуле не должно быть число, т.е. формулы типа $2(CaO)SiO_2(c)$ считаются ошибочными. Приемлемой записью формулы являются $SiO_2(CaO)(c)$ или $(CaO)_2SiO_2(c)$.

Примеры: $Fe(CO)_5(c)$, $(NaCl)_2(c)$, $CH_3(CH_2)_2COOH(l)$, $FeO(OH)(g)$.

[Оглавление](#)

Заряд иона определяется знаком и числом, характеризующим его величину. Для однократно ионизованного вещества заряд определяется только его знаком (+ или -). Для многократно ионизованного газа вслед за знаком указывается величина заряда. Примеры: $H(+g)$, $He(+2g)$, $O2(-g)$, $e(-g)$.

Комментарий располагается непосредственно после признака фазового состояния и отделяется от него точкой с запятой: $C(c;graphite)$.

Общее количество символов в формуле не должно превышать 23.

Примеры использования программы THERBASE

Расчет величины химического потенциала.

Рассчитаем значение химического потенциала водяного пара $H_2O(g)$ при температуре 2000 К и давлении 150 бар. Используя интерфейс программы THERBASE, находим

$$\Delta_f H^\circ(298) = -241.826 \text{ кДж/моль},$$

$$H^\circ(298) - H^\circ(0) = 9.908 \text{ кДж/моль},$$

$$H^\circ(2000) - H^\circ(0) = 82.97 \text{ кДж/моль},$$

$$S^\circ(2000) = 264.871 \text{ Дж/моль}.$$

$$H^\circ(2000) = -241.826 + 82.97 - 9.908 = -168.764 \text{ кДж/моль},$$

Затем при помощи найденных значений термодинамических характеристик вычисляем величину химического потенциала

$$\mu_i = H^\circ_i(T) - T[S^\circ_i(T) + R \ln(p_i / p_0)],$$

$$\mu_{H_2O} = -168.764 - 2000 * [264.871 - 8.314 * \ln(150 * 0.986923)] / 1000 = -615.4 \text{ кДж/моль}.$$

Расчет давления насыщенного пара.

Рассчитаем равновесное давление пара ($H_2O(g)$) над поверхностью воды ($H_2O(l)$) при температуре $T=300K$, используя условие равновесия в виде

$$\mu_{пар} = \mu_{вода},$$

где

$$\mu_{пар} = \mu_{пар}^\circ(T) + RT \ln(p_{нас}),$$

$$\mu_{вода} = \mu_{вода}^\circ(T).$$

[Оглавление](#)

Табл. 2.3 Термодинамические свойства воды.

Вещество	$\Delta_f H^\circ (298)$, кДж/моль	$H^\circ (298) - H^\circ (0)$, кДж/моль	$H^\circ (300) - H^\circ (0)$, кДж/моль	$S^\circ (300)$, кДж/(моль * К)
H ₂ O(g) - пар	-241.826	9.905	9.967	0.18893
H ₂ O(l) - вода	-285.83	13.273	13.412	0.07040

Термодинамические свойства воды, полученные с использованием интерфейса программы THERBASE, приведены в таблице 2.3. Для пара

$$H^\circ (300) = -241.826 + 9.967 - 9.905 = -241.76 \text{ кДж/моль},$$

$$\mu_{\text{пар}}^\circ (300) = H_{\text{пар}}^\circ (300) - 300 * S_{\text{пар}}^\circ (300) = -241.76 - 300 * 0.18893 = -298.443 \text{ кДж/моль}.$$

Для воды жидкой

$$H^\circ (300) = -285.83 + 13.412 - 13.273 = -285.69 \text{ кДж/моль},$$

$$\mu_{\text{вода}}^\circ (300) = H_{\text{вода}}^\circ (300) - 300 * S_{\text{вода}}^\circ (300) = -285.69 - 300 * 0.0704 = -306.82 \text{ кДж/моль}.$$

Давление пара найдем из условия

$$\mu_{\text{пар}}^\circ (T) + RT \ln(p_{\text{нас}}) = \mu_{\text{вода}}^\circ (T),$$

$$p_{\text{нас}} = \exp \{ [\mu_{\text{вода}}^\circ (T) - \mu_{\text{пар}}^\circ (T)] / RT \} = 0.035 \text{ атм}.$$

Напомним, что размерность давления пара определяется размерностью стандартного давления.

Расчет равновесия в реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}$

Рассмотрим пример расчета равновесия в реакции $\text{H}_2 = 2\text{H}$ при температуре 300 К и давлении 1 бар (0.986923 атм). Используя интерфейс программы THERBASE, найдем стандартные значения энергии Гиббса (химические потенциалы) молекулярного и атомарного водорода при температуре 3000 К

$$G^\circ (\text{H}_2, 3000 \text{ К}) = -519.609 \text{ кДж/моль},$$

$$G^\circ (\text{H}, 3000 \text{ К}) = -213.630 \text{ кДж/моль}.$$

Как известно из курса термодинамики, изменение энергии Гиббса реакции равно

[Оглавление](#)

$$\Delta_r G^0 = 2G^0(H, T) - G^0(H_2, T) = 92.349 \text{ кДж/моль}.$$

С другой стороны,

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln(p_H^2 / p_{H_2}).$$

Таким образом,

$$\frac{p_H^2}{p_{H_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right) = K_p = 0.024665.$$

$$p_H + p_{H_2} = p,$$

поэтому $p_H = p - p_{H_2}$.

$$\frac{p_H^2}{p - p_{H_2}} = K_p.$$

Решая квадратное уравнение относительно парциального давления атомарного водорода, получаем

$$p_H = 0.144177 \text{ атм}, p_{H_2} = 0.842746 \text{ атм}.$$

Полагая, что газ идеальный, найдем мольные доли ($x_i = p_i/p$)

$$x_H = 0.146087, x_{H_2} = 0.853912.$$

Числа молей веществ можно найти, если задано содержание водорода в системе b_H из условия сохранения массы

$$n_H + 2n_{H_2} = b_H.$$

С другой стороны,

$$n = n_H + n_{H_2}; x_H = n_H / n; x_{H_2} = n_{H_2} / n,$$

поэтому

$$x_H n + 2x_{H_2} n = b_H$$

$$\text{и } n = b_H / (x_H + 2x_{H_2})$$

Пусть для определенности $b_H = 1$ моль, тогда $n = 1 / (0.146087 + 2 * 0.853912) = 0.5394$ моль,

$$n_H = 0.0788 \text{ моль}, n_{H_2} = 0.4606 \text{ моль}.$$

[Оглавление](#)

Объем системы можно найти при помощи уравнения состояния идеального газа.

Расчет температуры адиабатного горения

Закон сохранения энергии для потока имеет вид, [3],

$$dh = dq - vdp.$$

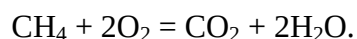
Если горение происходит при постоянном давлении и тепловыми потерями можно пренебречь, то горение считается адиабатическим и закон сохранения энергии приобретает вид

$$dh = 0,$$

т.е. энтальпия реагентов равна энтальпии продуктов реакции. Рассуждая аналогичным образом, нетрудно убедиться, что если горение происходит при постоянном объеме без тепловых потерь, то закон сохранения энергии имеет вид $du = 0$, внутренняя энергия реагентов равна внутренней энергии продуктов.

Температура продуктов горения, найденная из условий $dh = 0$ или $du = 0$, называется температурой адиабатного горения.

Рассмотрим реакцию сгорания метана в кислороде



Рассчитаем температуру адиабатного горения, предполагая, что горение происходит при постоянном давлении 1 бар. Полагая, что температура реагентов равна 25°C, найдем при помощи THERBASE, что энтальпия реагентов равна -74.6 кДж. Для определения температуры адиабатного горения воспользуемся условием

$$H^\circ(T; \text{CO}_2) + 2H^\circ(T; \text{H}_2\text{O}) = -74.6 \text{ кДж}.$$

Табл. 2.4. Зависимость энтальпии продуктов реакции от температуры.

T, К	$H^\circ(T; \text{CO}_2)$, кДж/моль	$H^\circ(T; \text{H}_2\text{O})$, кДж/моль	$H^\circ(T; \text{CO}_2) + 2H^\circ(T; \text{H}_2\text{O})$, кДж
5000	-114.12	6.74	-100.64
5100	-107.66	13.05	-81.56
5200	-101.18	19.37	-62.44

В таблице 2.4 приведены данные об изменении энтальпии продуктов реакции с

[Оглавление](#)

температурой. Используя данные таблицы, нетрудно убедиться, что температура адиабатного горения лежит в интервале 5100-5200К. Интерполируя данные в этом интервале, получим, что

$$T_{ad} = 5100 + (5200 - 5100) \frac{81.56 - 74.6}{81.56 - 62.44} \approx 5136\text{K}.$$

Реальная температура горения будет существенно ниже, поскольку в области высоких температур протекают эндотермические реакции диссоциации, вследствие чего температура адиабатного горения в данной системе равна примерно 3000 К.

3. TERRA – программа термодинамического расчета состава фаз произвольных гетерогенных систем, а также их термодинамических и транспортных свойств

Программа TERRA предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния с использованием модели идеального газа. Конденсированные фазы могут быть описаны в приближении несмешивающихся однокомпонентных фаз, идеальных или регулярных растворов.

В результате вызова программы на экране компьютера появится стартовое окно следующего вида:



Рис.3.1.

Если «провести» указателем мыши по изображению окна или нажать в области окна левую клавишу мыши, то заставка сменится на активное изображение совокупности рабочих элементов программы, как это показано ниже

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

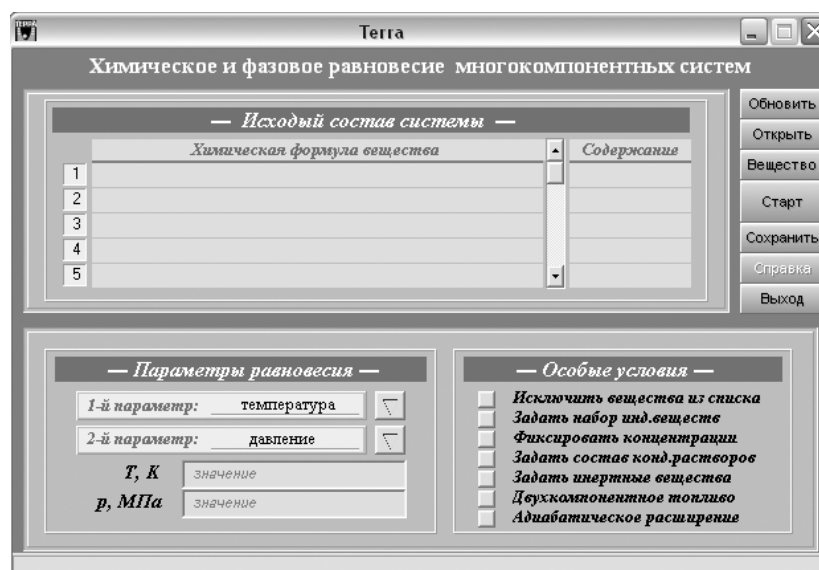


Рис.3.2.

Стартовое окно программы разбито на три информационных подобласти (панели) и содержит группу управляющих элементов (кнопок).

Панель «Исходный состав системы» предназначена для ввода и отображения информации о веществах, определяющих перечень и содержание в системе химических элементов, то есть исходный химический состав.

Панель «Параметры равновесия» служит для выбора тех двух параметров состояния, которые определяют равновесие. Здесь же могут задаваться численные значения параметров и диапазон их изменения.

Панель «Особые условия» содержит управляющие элементы, позволяющие изменять набор индивидуальных веществ, учитываемых при проведении расчетов, и формировать специальные требования к условиям моделирования.

Управляющие кнопки стартового окна выполняют следующие функции:

- Обновить - очистка всех полей, предназначенных для ввода информации;
- Открыть - открытие файла с исходными данными ранее подготовленного варианта расчета
- Вещество - организация доступа к пользовательской базе данных простых веществ, которая позволяет упростить задание исходного состава системы
- Старт - инициирование вычислительного процесса
- Сохранить - сохранение подготовленного варианта исходных данных в файле
- Справка - вызов справочной информации
- Выход - завершение работы программы TERRA

[Оглавление](#)

В самой нижней части окна программы по всей ширине расположена строка статуса состояния. В ней отображаются подсказки о функциональном назначении любого элемента управления, когда к нему подводится курсор. Пример можно увидеть на рис. 3.5.

Задание исходного состава системы

Программа TERRA предназначена для моделирования *предельно равновесных состояний* сложных систем. Используемый метод расчета не позволяет находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию. Поэтому в качестве исходных данных, определяющих химический состав системы, достаточно задавать только массовое содержание химических элементов.

Например, рассчитывая параметры равновесия, достигаемого в результате гипотетической реакции $CO + H_2O$, состав системы можно определить как:



На панели «Исходный состав системы» в этом случае каждый химический элемент указывается слева в отдельной строке, а его массовое содержание – в правой части панели на том же уровне. В программе предполагается, что задается именно *массовое* содержание. После ввода этой информации панель исходного состава системы приобретает вид, показанный на Рис.3.3.

— Исходный состав системы —		
	Химическая формула вещества	Содержание
1	C	12.011
2	O	32
3	H	2.016
4		
5		

Рис.3.3.

Нормировка массового содержания химических элементов и приведение его к 1 кг или 100% или к единице не требуется. Это будет выполнено программно в ходе расчета.

Нетрудно видеть, что в данном случае от пользователя программы потребовался предварительный пересчет мольного содержания химических элементов, содержащихся в CO и H_2O в массовое содержание. Эта процедура в случае сложных многоэлементных систем может потребовать большого объема подготовительных расчетов. В то же время, эти вычисления легко формализуются. Поэтому в программе TERRA предусмотрена возможность задания в каждой строке панели «Исходный состав системы» не только отдельных химических элементов, но и соединений, образованных ими. В дальнейшем эти

[Оглавление](#)

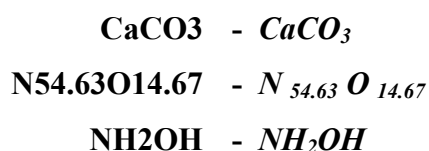
соединения в общем случае будут называться *простыми веществами*, из которых изначально состоит исследуемая система. Тот же вариант исходного состава может быть описан так, как это показано на Рис.3.4.

— Исходный состав системы —		
	Химическая формула вещества	Содержание
1	CO	28.011
2	H2O	18.016
3		
4		
5		

Рис.3.4.

Формулы простых веществ записываются с использованием символов химических элементов, принятых в периодической системе с учетом строчных и прописных букв. Стехиометрические коэффициенты записываются в строку, чтобы облегчить процедуру набора исходных данных. Стехиометрические коэффициенты, равные единице, могут опускаться. Коэффициенты умножения, типа $\text{Al}(\text{OH})_2$, при записи формул простых веществ не допускаются. Вместо этого в данном случае следует записать AlO_2H_2 . Разрешено использование дробных стехиометрических коэффициентов, например, $\text{N}_{54.63}\text{O}_{14.67}$. Никакие дополнительные признаки фазового или ионного состояния при описании исходного состава системы не допускаются, так как возможность задания простых веществ предусмотрена всего лишь для облегчения задания содержания химических элементов.

Вот несколько примеров допустимой записи формул простых веществ



Количество зарезервированных строк для задания исходного состава системы, равно пятидесяти. Номер строки отображается слева от поля, предназначенного для записи формулы простого вещества, а линейка прокрутки помещена посередине панели ввода исходного состава системы (см. Рис.3.2). Строки могут заполняться информацией в произвольном порядке. Между заполненными строками могут оставаться пустые.

В процессе проведения массовых расчетов может возникнуть потребность варьировать содержание исходных простых веществ, образующих систему. Массовые части веществ могут быть заданы списком, в котором каждое значение отделено от последующего запятой. Количество элементов в списке каждого из веществ должно быть одинаково. При проведении расчетов с вариацией состава мольное содержание элементов вначале

[Оглавление](#)

определяется по первым значениям содержания всех веществ, затем – по вторым и т.д.

	<i>Химическая формула вещества</i>	<i>Содержание</i>
1	CH ₄ [-4650.1,2.225]	1, 2, 3, 4
2	N _{54.630} 14.67[0.1.012]	5, 4, 3, 2
3	N ₂	0.1, 0.1, 0.1, 0.1

В приведенном примере предлагается провести расчеты для четырех вариантов состава.

Допускается задание массового содержания простых веществ путем назначения диапазона значений. Так, тот же вариант исходных данных может быть задан иначе:

	<i>Химическая формула вещества</i>	<i>Содержание</i>
1	CH ₄ [-4650.1,2.225]	1 - 4
2	N _{54.630} 14.67[0.1.012]	5 - 2
3	N ₂	0.1

При задании диапазонов значений массового содержания простых веществ количество расчетных «точек» внутри интервала определяется программно и равно примерно пятидесяти.

В том случае, если расчеты проводятся для ряда составов, одновременно допускается задание вариации только одного параметра состояния (но не более пяти точек), чтобы сохранить возможность построения двумерных графиков состава и параметров состояния.

База данных простых веществ.

При проведении серийных расчетов, применительно к любой проблемно ориентированной области, зачастую приходится составлять большое число вариантов исходных данных, оперируя примерно одним и тем же набором простых веществ. В программу TERRA для работы с часто применяемыми простыми веществами встроена простая, открытая для расширения база данных.

Для вызова базы данных простых веществ необходимо нажать управляющую кнопку Основного Окна «Вещество». В ответ на это действие будут перекрыты панели «Параметры равновесия» «Ограничения» и их место окажется занятым новой панелью «Информация о простых веществах (база данных)» (Рис.3.5).

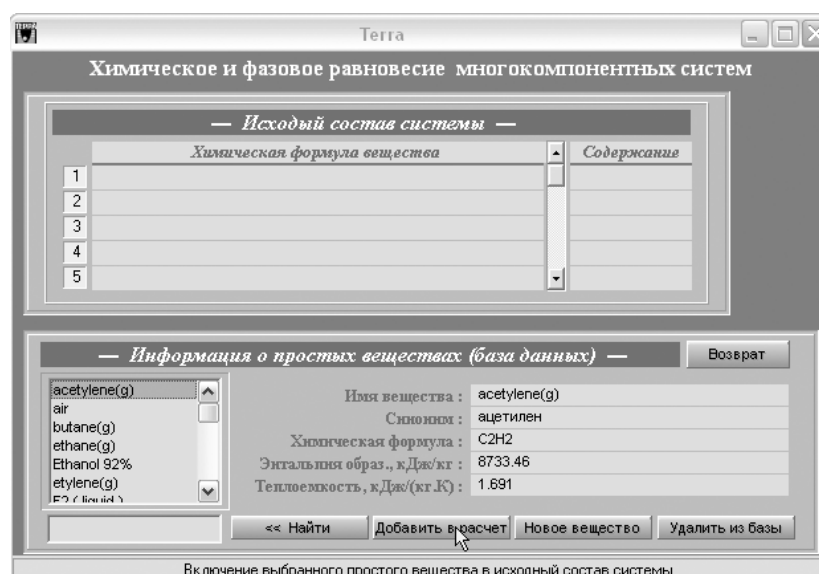


Рис.3.5.

Левая часть этой панели занята списком тех простых веществ, которые на данный момент уже были занесены в базу. С помощью указателя мыши, линейкой прокрутки или клавишами-стрелками можно найти и выделить любую строчку в предлагаемом списке. Соответственно выбранному веществу, в правой части панели отображаются его свойства:

Имя вещества и синоним – параметры, используемые для идентификации и поиска; химическая формула – строка, сформированная для последующего включения в исходные данные расчета равновесия; энтальпия образования и теплоемкость – физико-химические свойства простого вещества.

Поиск вещества в базе может также производиться по одной или нескольким буквам, входящим в имя вещества. Для этого нужные символы (поисковый образ) набираются в поле редактирования в левом нижнем углу панели (см. Рис.3.5) после чего следует нажать управляющую клавишу «<< Найти».

Нажатие управляющей кнопки «Добавить в расчет» вносит выбранное простое вещество в состав исходных данных, после чего закрывает панель «Информация о простых веществах (база данных)» и возвращает на старое место панели «Параметры равновесия» и «Особые условия» (Рис.3.6). Курсор при этом устанавливается в позицию, удобную для занесения содержания этого вещества в базу данных.

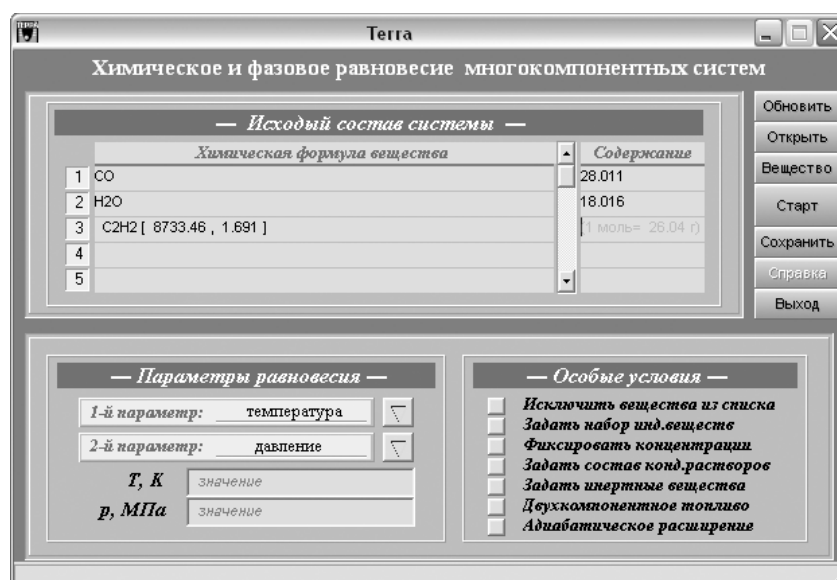


Рис.3.6.

Как уже упоминалось выше, база данных простых веществ открыта для расширения. Это означает, что любой пользователь может удалять из нее любые записи и вносить новые. Для удаления записи о простом веществе необходимо найти его имя в списке базы данных, а затем нажать управляющую кнопку с надписью «Удалить из базы» (см. Рис.3.5).

При попытке удаления какой-либо информации из базы данных простых веществ, в пределах Основного Окна программы возникает новое окно, запрашивающее подтверждение удаления

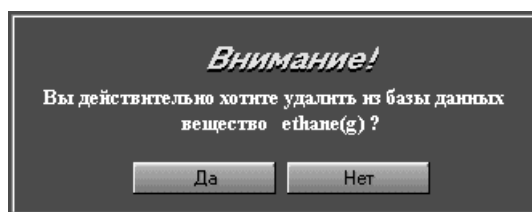


Рис.3.7.

Для пополнения базы данных необходимо нажать управляющую кнопку с надписью «Новое вещество» (см. Рис.3.5). После этого поля для размещения данных очистятся, и курсор остановится в строке ввода имени простого вещества. Обязательными для заполнения являются имя индивидуального вещества и химическая формула.

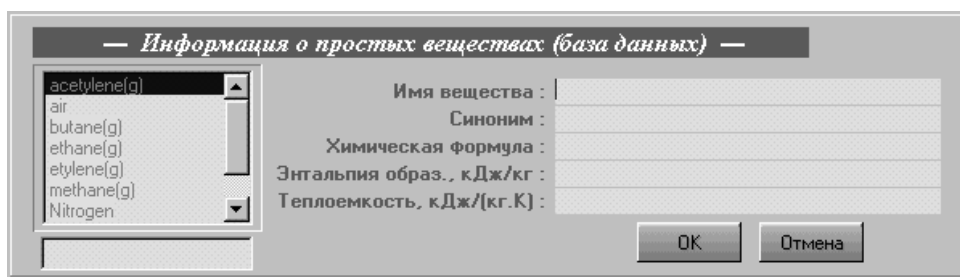


Рис.3.8.

[Оглавление](#)

Имя вещества и его синоним могут задаваться произвольным образом, а химическая формула подвергается программной проверке на смысловую допустимость. После завершения ввода, для подтверждения записи в базу данных, достаточно нажать клавишу «ОК», а для возврата в основное окно – клавишу «Отмена».

Закрытие панели «Информация о простых веществах (база данных)» (Рис.3.5). производится либо в результате добавления простого вещества в исходные данные, либо путем нажатия клавиши «Возврат» (в правом верхнем углу панели с информацией о простых веществах, Рис.3.5). Необходимо отметить, что пока панель с информацией о простых веществах активна, все остальные управляющие элементы удалены с Основного Окна и не могут быть задействованы. В том числе недоступна и клавиша завершения работы программы TERRA.

Задание параметров равновесия

Как известно, равновесное состояние любой закрытой и изолированной термодинамической системы однозначно определяется значениями двух параметров состояния. В ходе решения многих практических задач было найдено, что в качестве таких характеристик достаточно рассматривать любые две из следующих шести термодинамических величин.

- давление, МПа
- температура, К
- удельный объем, $\text{м}^3/\text{кг}$
- энтропия, $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
- полная энтальпия, $\text{кДж}/\text{кг}$
- полная внутренняя энергия, $\text{кДж}/\text{кг}$

Поименный перебор определяющих термодинамических параметров выполняется путем последовательного нажатия кнопок со стилизованной стрелкой-треугольником на панели «Параметры равновесия» (Рис.3.9). При этом шаг за шагом происходит перебор названий параметра. Для выбранных параметров в полях ввода должны быть назначены соответствующие значения с соблюдением указанных размерностей.

В качестве численных значений параметров могут быть заданы одиночные величины, тогда расчет состава и свойств системы будет выполнен в одной «точке». Возможно также задание списка значений или диапазона изменения параметра. В случае задания списка значения элементов должны разделяться запятыми. При задании диапазона изменения значений

[Оглавление](#)

параметра между минимальным и максимальным пределом изменения параметра должен быть указан дефис или косая черта (например, 1000-3000 или 1000/3000). Сами значения могут заключаться в скобки, что просто необходимо, если назначаемая величина отрицательна (например, (-320)-(-120)).

Рис.3.9.

Если шаг изменения параметра явно не задан, тогда он автоматически выбирается так, чтобы все промежуточные величины имели округленные значения, а количество расчетных значений параметра не превышало ста. При выборе в качестве параметра температуры, минимально возможный шаг составляет один градус.

Существует возможность принудительно назначить шаг изменения параметра. Для этого в строке редактирования помимо минимального и максимального значения параметра нужно задать третье число – шаг. Оно должно отделяться от предшествующей информации знаком минус (дефис) или косой чертой. Например, 10-50-2 (или 10-50/2); такая запись предполагает, что расчет будет проводиться при значениях параметра 10, 12, 14,...50. При назначении очень «мелкого» шага цепочка значений параметра будет ограничена ста величинами, начиная от минимальной.

Диапазон изменения может быть назначен и для первого, и для второго параметра и для обоих одновременно. В последнем случае интервал изменения второго параметра (независимо от того, задан или не задан шаг) автоматически будет разбит на четыре равномерных отрезка (пять точек), что делается для удобства последующего представления результатов.

Вычисление полной энтальпии (внутренней энергии) системы.

При необходимости выполнить моделирование состояния, соответствующего завершению адиабатического превращения при заданном давлении или объеме, в качестве задаваемых параметров состояния выступают (энтальпия и давление) или (внутренняя энергия и удельный объем). Полная энтальпия и полная внутренняя энергия являются аддитивными функциями, поэтому они могут быть вычислены как сумма вкладов всех простых веществ, образующих систему.

[Оглавление](#)

При стандартной температуре 298.15 К полная энтальпия и полная внутренняя энергия простого вещества численно равны его энтальпии образования.

Эти значения могут быть заданы в исходных данных вместе с удельной теплоемкостью непосредственно после химической формулы простого вещества в квадратных скобках.

Например:

C 71.518 H 139.895 [-1958, 1.92]

C3H8 [-2355, 1.669]

Первое численное значение в квадратных скобках относится к энтальпии образования, кДж/кг, а второе к удельной теплоемкости простого вещества при стандартной температуре, кДж/(кг.К). В общем случае указание этих физико-химических величин является необязательным. Возможно задание только энтальпии образования без указания значения теплоемкости.

Однако, если энтальпия образования задана для всех простых веществ, включенных в состав системы, и в качестве одного из равновесных параметров состояния выбрана энтальпия или внутренняя энергия системы, то это значение вычисляется программным путем и автоматически помещается в поле параметра. Пример такой ситуации приведен на Рис.3.10.

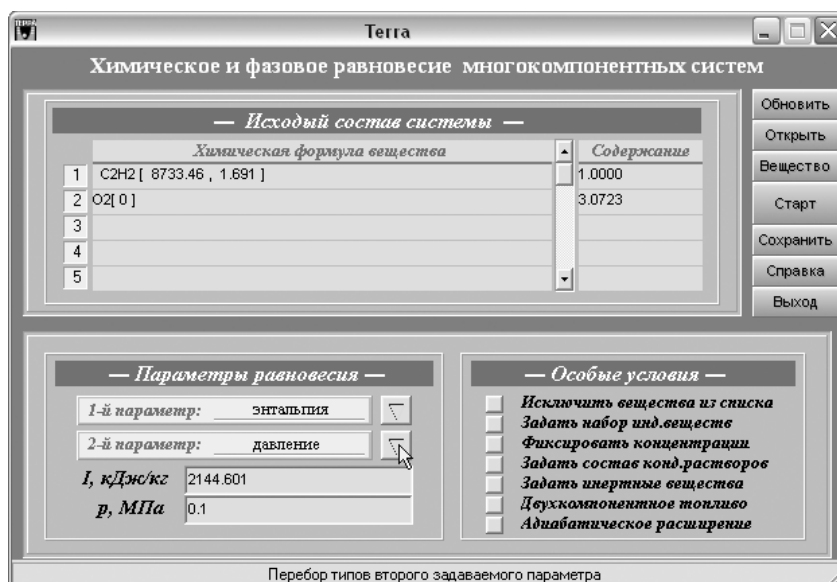


Рис.3.10.

Следует особо отметить, что вычисленное таким образом значение энтальпии соответствует начальной температуре всей системы (и каждого простого вещества в отдельности) равной 298.15 К.

Существует возможность рассмотреть случай, когда начальная температура одного

[Оглавление](#)

или нескольких простых веществ отличается от стандартной. Тогда к энтальпии образования должна быть прибавлена величина $C_p \cdot (T - 298.15)$. Чтобы ввести эту добавку, необходимо сообщить информацию об удельной теплоемкости и о температуре простого вещества. Удельная теплоемкость заносится в квадратные скобки через запятую после энтальпии образования, как было показано выше, а температура вещества должна задаваться в квадратных скобках после числового значения, определяющего содержание вещества. Температура задается в Кельвинах. Пример такого варианта задания исходных данных приведен на Рис.3.11.

— Исходный состав системы —	
Химическая формула вещества	Содержание
1 C2H2 [8733.46 , 1.691]	1.0000 [800]
2 O2 [0]	3.0723
3	
4	
5	

— Параметры равновесия —	
1-й параметр:	энтальпия
2-й параметр:	давление
I, кДж/кг	2353.054
p, МПа	0.1

— Особые условия —	
☐	Исключить вещества из списка
☐	Задать набор инд. веществ
☐	Фиксировать концентрации
☐	Задать состав конд. растворов
☐	Задать инертные вещества
☐	Двухкомпонентное топливо
☐	Адиабатическое расширение

Поле для ввода значения (диапазона значений) первого задаваемого параметра

Рис.3.11.

Ограничение списка индивидуальных веществ, рассматриваемых при проведении расчетов.

В ряде случаев, в ходе моделирования, у пользователя может возникнуть потребность самостоятельно скорректировать тот список индивидуальных веществ, который должен быть принят при проведении расчета данного варианта (конечно, из множества веществ, занесенных в базу данных). Для этого реализованы два возможных способа:

- поименно исключить из расчета любые вещества, выбранные из базы данных;
- поименно включить в расчет требуемые соединения.

а) для поименного исключения из расчета любых веществ по желанию пользователя необходимо на панели «Особые условия» отметить нажатием левой клавиши мыши кнопку с надписью «Исключить вещества из списка». В результате, слева от панели «Особые условия» появится новая панель со списком тех индивидуальных веществ, которые окажутся

[Оглавление](#)

выбранными из базы данных для предварительно сформированного списка индивидуальных веществ, которые могут входить в равновесный химический состав системы (Рис.3.12)

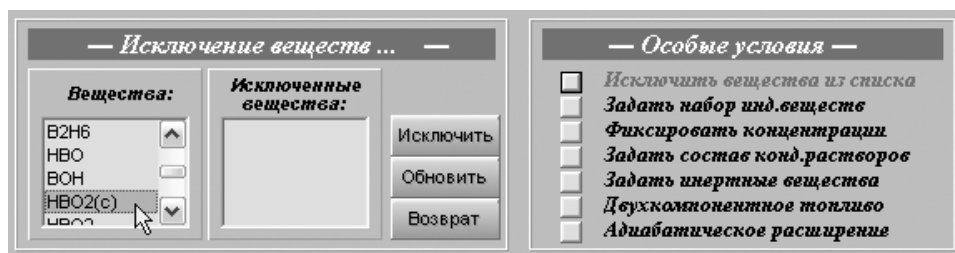


Рис.3.12.

Необходимо отметить, что кнопка с надписью «Исключить вещества из списка» остается неактивной, если не задан химический состав системы.

После появления на экране панели «Исключение веществ ...» становится возможным выполнить процедуру выбора исключаемых веществ двумя способами: 1) мышью «перетаскивать» вещества из левого окна в правое окно по одному, создавая новый список исключаемых веществ или 2) отмечать исключаемое вещество курсором, а затем нажимать клавишу «Исключить».

Клавиша «Обновить» отменяет все ранее выполненные действия по созданию списка исключаемых веществ и восстанавливает исходный список веществ в левом окне панели. Возврат выбранных для исключения веществ может быть также выполнен путем обратного «перетаскивания» мышью веществ справа налево.

После завершения всех действий по созданию списка исключаемых веществ необходимо закрыть панель «Исключение веществ ...» для чего следует нажать клавишу «Возврат» (Рис.3.12). В процессе исключения веществ, все управляющие клавиши Основного Окна оставались невидимыми и неактивными. После закрытия панели эти клавиши восстанавливаются.

б) В тех случаях, когда задачей моделирования является изучение частичных равновесий, процедура *выбора* веществ из списка может оказаться более удобной, чем процедура *исключения*, описанная выше.

Для поименного включения в расчет любых веществ по желанию пользователя необходимо на панели «Особые условия» отметить нажатием левой клавиши мыши кнопку с надписью «Задать набор инд. веществ». В результате, слева от панели «Особые условия» появится новая панель со списком тех индивидуальных веществ, которые окажутся выбранными из базы данных для предварительно сформированного химического состава системы (Рис.3.13)

[Оглавление](#)

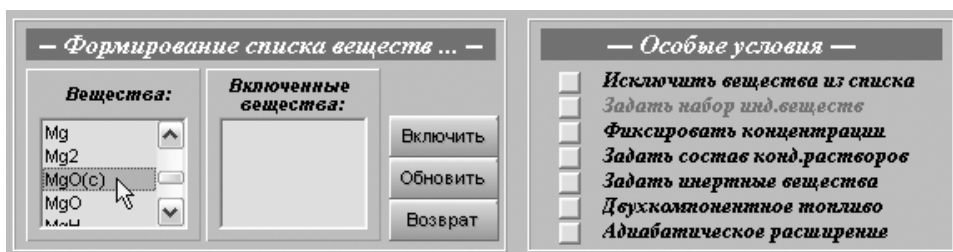


Рис.3.13.

Последовательно захватывая мышью и перенося вещества из левого окна в правое, формируется новый список веществ, который будет приниматься во внимание во время расчета варианта. Все средства создания нового списка включенных веществ аналогичны тем, что были описаны выше в связи с созданием списка исключаемых веществ.

Учет возможной частичной неравновесности исследуемой системы.

При моделировании реальных процессов и состояний могут отмечаться отклонения от равновесного состояния. В частности, за счет относительно медленных химических реакций возможно отличие концентраций ряда индивидуальных веществ от равновесных значений. Если считать, что в остальной части системы при этом наблюдается полное химической равновесие, то такой расчет может приблизить результаты моделирования к условиям наблюдения.

В программе предусмотрены два варианта задания условий неполного равновесия:

- непосредственное задание концентраций ряда веществ;
- задание содержания «инертной» (не реагирующей) части веществ в конденсированном состоянии.

а) для задания фиксированных (отличающихся от равновесных) концентраций веществ необходимо на панели «Особые условия» отметить нажатием левой клавиши мыши кнопку с надписью «Фиксировать концентрации». В результате, слева от панели «Особые условия» появится новая панель со списком выбранных из базы данных индивидуальных веществ, для которых можно назначать фиксированные значения концентраций (Рис.3.14).

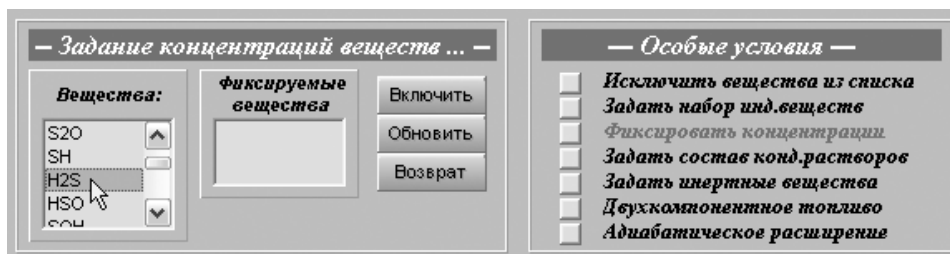


Рис.3.14.

Выбрав из списка в левом окне панели интересующее вещество, необходимо «перетащить» его в правое окно, либо нажать клавишу «Включить». Как только

интересующее вещество появится в окне «Фиксируемые вещества», необходимо назначить для него содержание в системе в размерности моль/кг.



Рис.3.15.

Для этого в поле редактирования заносится необходимое значение и выполняется клавиша «Назначить». После чего можно либо повторять процедуру задания фиксированных концентраций, либо с помощью клавиши «Возврат» завершить этот этап формирования исходных данных.

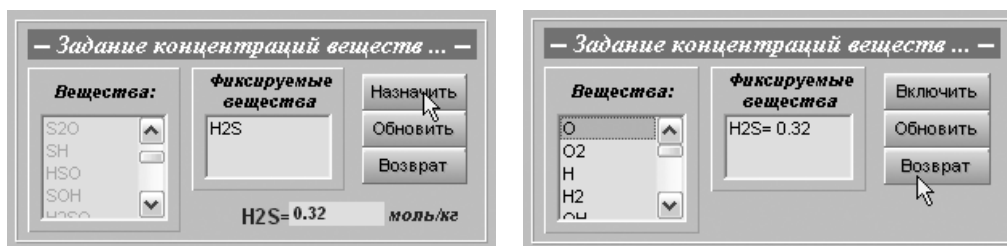


Рис.3.16.

Количество индивидуальных веществ, для которых может быть заранее назначена концентрация, может достигать пятидесяти. Однако следует с осторожностью пользоваться этой функцией программы, так как всегда существует опасность задания термодинамически не реализуемых состояний. Хотя формальные ошибки, когда общее содержание какого-либо химического элемента в системе меньше, чем его содержится в фиксируемом веществе, отслеживаются самой программой. В этом случае выводится сообщение вида:

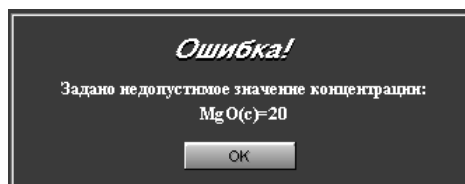


Рис.3.17.

б) задание содержания «инертных» (не реагирующих) компонентов возможно для индивидуальных веществ в конденсированном состоянии. Такая потребность может возникнуть, например, при моделировании процессов горения, когда экспериментально обнаруживается, что часть исходных индивидуальных веществ просто остается не сгоревшей (не вступившей в реакцию).

[Оглавление](#)

Для задания доли «инертных» веществ необходимо на панели «Особые условия» отметить нажатием левой клавиши мыши кнопку с надписью «Задать инертные вещества». В результате, слева от панели «Особые условия» появится новая панель со списком выбранных из базы данных конденсированных индивидуальных веществ, для которых можно назначать инертные компоненты (Рис.3.18).

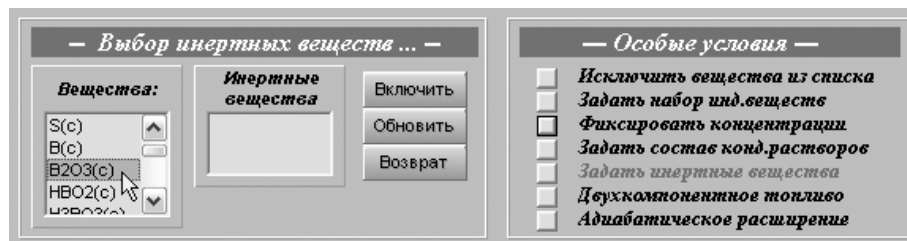


Рис.3.18.

Процедура назначения содержания инертных веществ подобна описанной выше для назначения фиксированных концентраций. Единственное отличие заключается в том, что инертные вещества дополнительно включаются в список ожидаемых компонентов и могут быть идентифицированы с помощью индекса (i), который добавляется к химической формуле. Например: $\text{MgO}(i)$, $\text{B}_2\text{O}_3(i)$.



Рис.3.19.

Расчет параметров равновесных состояний систем с использованием модели конденсированных растворов.

Для задания состава и свойств растворов предусмотрена дополнительная опция. На панели «Особые условия» необходимо выбрать и активировать кнопку «Задать состав конд.растворов» (Рис.3.20). После включения в исходные данные сведений о конденсированных растворах эта строка изменяет цвет с черного на бирюзовый. Возможность назначения конденсированных растворов не уменьшает прежних функциональных возможностей программной системы. Пока не назначен список веществ ожидаемых конденсированных растворов и не определены парциальные избыточные энтальпии их компонентов, в программной системе все индивидуальные вещества в конденсированном состоянии полагаются однокомпонентными несмешивающимися фазами.

Нажатие кнопки «Задать состав конд.растворов» приводит к изменению содержания

[Оглавление](#)

левой нижней панели основного окна программы.

На месте панели «Параметры равновесия» появляется новая панель с названием: «Задание состава и свойств раствора»

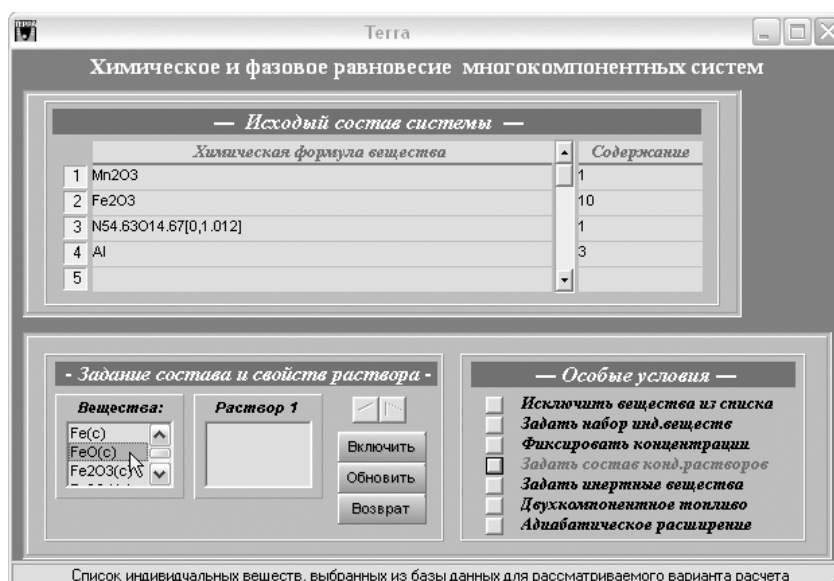


Рис.3.20.

Слева размещается автоматически формируемый список конденсированных веществ, образованных из элементов, входящих в состав исследуемой системы (таблица «Вещества»). Содержание таблицы «Раствор №» формируется пользователем, который включает в нее те индивидуальные вещества, которые по его представлениям должны входить в состав раствора. Включение выбранного вещества осуществляется либо путем нажатия на кнопку «Включить», либо перетаскиванием имени вещества из левой таблицы в правую.

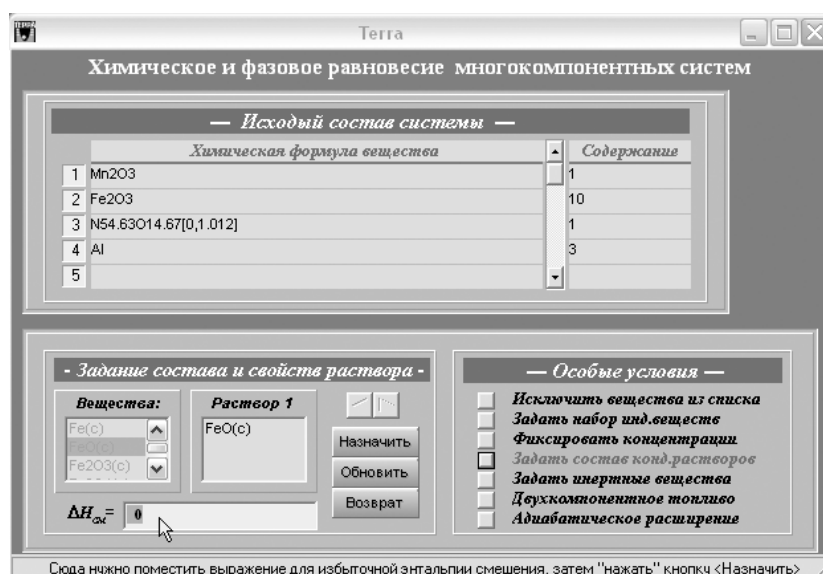


Рис.3.21.

Немедленно после появления формулы индивидуального вещества в составе правой

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

таблицы, на панели задания состава и свойств раствора появляется поле редактирования, в котором требуется задать парциальную избыточную энтальпию смешения индивидуального вещества (см. Рис.3.21). При этом кнопка «Включить» переименовывается и получает надпись «Назначить».

В поле редактирования предлагается набрать арифметическое выражение, которое в программе будет использовано для вычисления избыточной энтальпии смешения компонента. В частном случае это может быть числовая константа. Если задать нулевое значение, то это будет предполагать модель идеального раствора.

Для моделирования с использованием более сложных моделей конденсированных растворов (строгорегулярные, квазирегулярные, субрегулярные и другие модели) в качестве $\Delta H_{см}$ может назначаться выражение, зависящее от мольной доли компонента в растворе и температуры. Вводимое алгебраическое выражение может содержать числовые константы (целая часть от дробной должны отделяться десятичной точкой), знаки арифметических операций (+, -, *, /, ^), круглые скобки и основные математические функции, у которых аргумент должен быть заключен в круглые скобки (sin, cos, ln, lg, exp, abs, sqrt). Размерность избыточной энтальпии предполагается Дж/моль. В состав арифметического выражения может быть включена температура (Т) и мольная доля компонента раствора (х). Например: $(1414.19 + 1.125 * T) * (1 - x)^2$. (см. Рис.3.22).

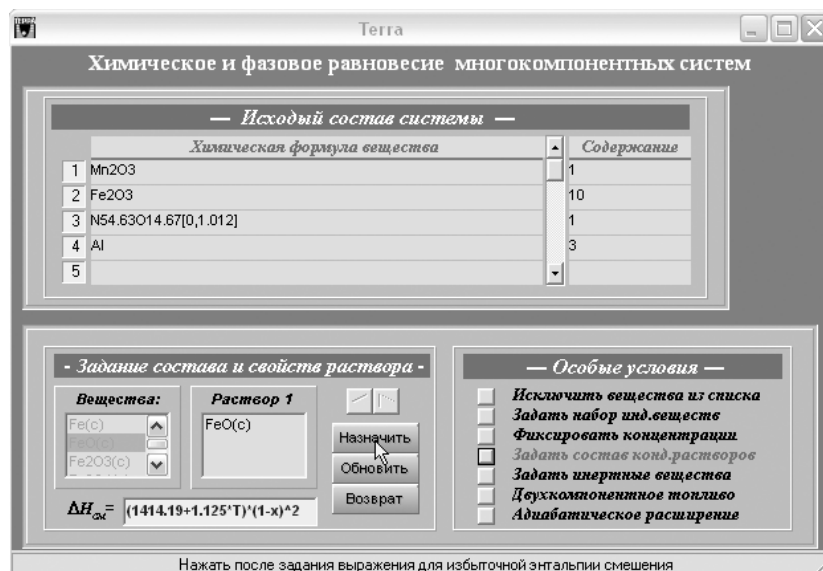


Рис.3.22.

После формирования состава и свойств первого раствора появляется возможность перейти к заданию свойств следующего раствора. Для этого необходимо нажать кнопку со стрелкой в правом верхнем углу панели «Задание состава и свойств раствора» и продолжить процесс формирования исходных данных для следующего раствора.

[Оглавление](#)

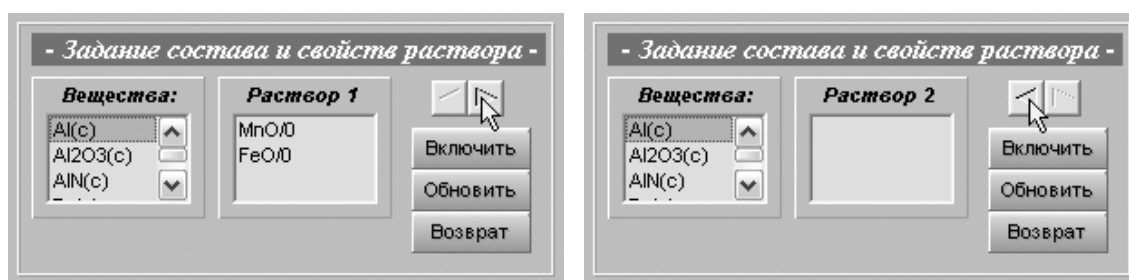


Рис.3.23.

После задания состава и свойств растворов осуществляется возврат к режиму ввода условий равновесия и запуска программы на выполнение.

После завершения расчета в списках равновесных концентраций компоненты конденсированных растворов отмечаются символами (s1), (s2), и т.д., где цифра – номер раствора. В качестве примера на Рис.3.24 показан образец вывода состава после завершения расчета с использованием модели конденсированных растворов.

Компонент	моль/кг
Al2O2	0
Al2O3(c)	3.7062
Al2O3	0
AlN(c)	0
AlN	0
Fe(s2)	5.5513
Fe	$0.2849 \cdot 10^{-6}$
FeO(s1)	2.7822
FeO	$0.9215 \cdot 10^{-10}$
FeO2	$0.1225 \cdot 10^{-13}$
Fe2O3(s1)	0.00798
Fe3O4(c)	0

T = 1500, K
p = 0.1 МПа
Единицы: моль/кг
Печать Сохранить

Рис.3.24.

Задание содержания химических элементов в системе для двухкомпонентных топлив.

Одна из распространенных задач, которая может быть решена на основе применения модели термодинамического равновесия, это рассмотрение фазовых и химических превращений двухкомпонентных топлив при разных степенях отклонения от стехиометрического соотношения. В ряде случаев и окислитель и горючее сами по себе могут представлять смеси простых веществ. Тогда процедура определения стехиометрического соотношения компонентов и расчет мольного содержания химических элементов становятся весьма трудоемкими.

Для решения этой подготовительной задачи на панели «Особые условия» необходимо отметить нажатием левой клавиши мыши кнопку с надписью «Двухкомпонентное топливо». В результате, слева от панели «Особые условия» появится новая панель с окнами для размещения простых веществ, входящих в состав горючего и окислителя (Рис.3.25).

[Оглавление](#)

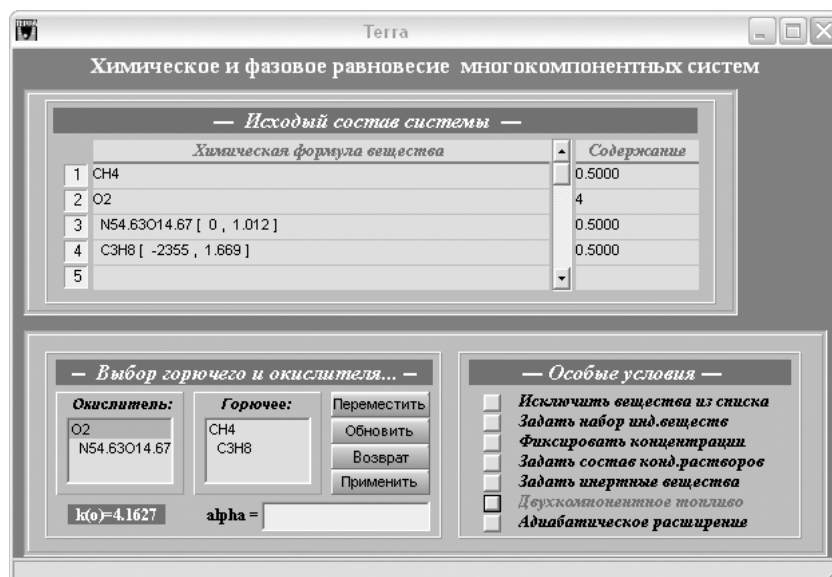


Рис.3.25.

На основании информации, извлекаемой из панели «Исходный состав системы», для всех заданных простых веществ вычисляется алгебраическая сумма валентностей химических элементов, что дает возможность сразу разделить вещества на две группы - горючие и окислители, а затем вычислить для них теоретически необходимое (стехиометрическое) соотношение $k(o)$. (Сумма валентностей для окислителей отрицательна, а для горючих положительна). Если в исходном составе всего два вещества, то их содержание в панели «Исходный состав системы» может вообще не задаваться. А в том случае, когда окислитель и (или) горючее образованы несколькими веществами, требуется задать соотношение между ними. На Рис.21 кислород и воздух, образующие окислитель, взяты в соотношении 4 : 0.5, а CH_4 и C_3H_8 в соотношении 0.5 : 0.5.

Если информация об относительном содержании веществ в составном горючем или окислителе будет отсутствовать, то программа выдаст соответствующее оповещение.

Простые вещества могут быть перемещены из окна горючего в окно окислителя и наоборот с помощью мыши или нажатием на клавишу «Переместить». Если в процессе перемещения «вручную» композиция потеряет свойства двухкомпонентного топлива (сумма валентностей окислителя станет положительной или сумма валентностей горючего — отрицательной), то на панели «Выбор горючего и окислителя» перестанет отображаться стехиометрическое соотношение $k(o)$ и поле для ввода коэффициента избытка окислителя (см. Рис.3.26). Нажатие на клавишу «Возврат» приводит к восстановлению исходного содержимого панели «Параметры равновесия».

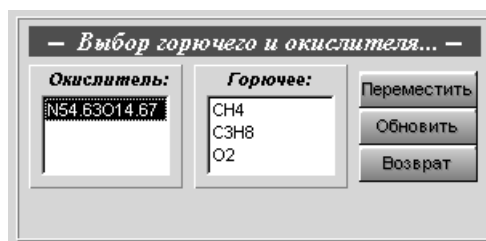


Рис.3.26.

Если значение стехиометрического соотношения отображается на панели «Выбор горючего и окислителя» (Рис.3.25), то следующим шагом может быть задано одиночное значение коэффициента избытка окислителя, ряд значений, разделенных запятыми, или интервал значений.

Например: *1.1* или *1.0, 1.1, 1.2, 1.3* или *1.0 – 1.3* или *1.0 – 1.3 – 0.1*.

После нажатия на клавишу «Возврат» значения содержания простых веществ на панели «Параметры равновесия» изменяются после пересчета в соответствии с назначенными значениями коэффициента избытка окислителя

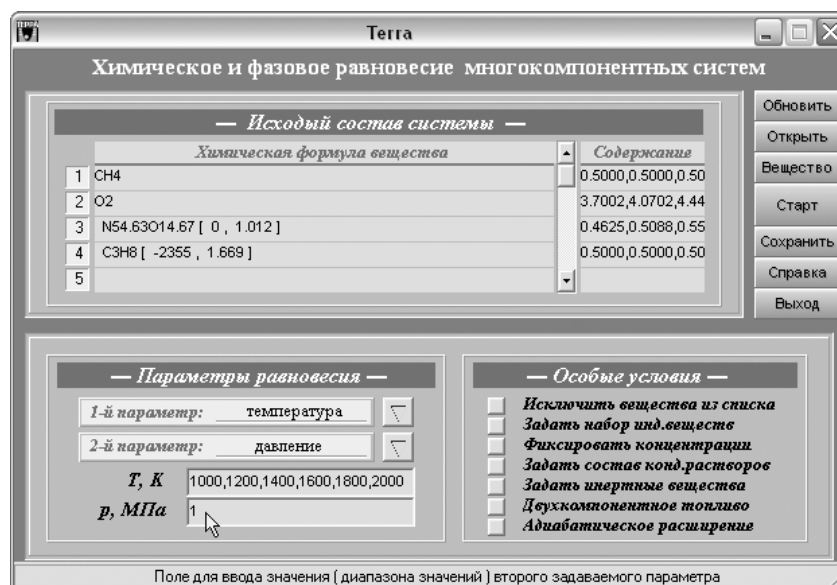


Рис.3.27.

Расчет параметров адиабатического расширения в сопле.

В программе TERRA предусмотрена специальная возможность задания исходных данных и вычисления параметров процесса одномерного адиабатического расширения в сопле. Чтобы воспользоваться этой возможностью, следует выбрать режим «Адиабатическое расширение» на панели «Исходный состав системы». После этого панель «Параметры равновесия» будет заменена на новую панель «Параметры камеры и сопла» (Рис.3.28).

[Оглавление](#)

Рис.3.28

В соответствии с существующими традициями организации расчета параметров расширения в сопле, одним из задаваемых параметров равновесия всегда является давление в камере (сгорания или нагрева). Вторым параметром может быть выбран любой из пяти (T , v , S , I , U), хотя чаще всего по постановке задачи выбирается I или T . Условия расширения в соответствующем поле редактирования (третье сверху на Рис.3.28) могут быть заданы в виде давления расширения $p(a)$, отношения давлений $p(\text{кам})/p(a)$, относительного диаметра $d(a)/d(\text{кр})$ или относительной площади сопла $S(a)/S_{\text{кр}}$.

Для условий расширения (третье сверху поле редактирования на Рис.3.28) может быть задано одно единственное значение или ряд значений, разделенных запятыми, или диапазон значений через дефис. Условия в критическом сечении сопла рассчитываются всегда. Задаваемый параметр равновесия в камере (второе сверху поле редактирования на Рис.3.28) также может содержать несколько значений, но не более пяти. Вариации по составу рабочего тела (по коэффициенту избытка окислителя) в этом случае не предусмотрены.

Программа TERRA позволяет проводить расчеты по любой из трех моделей: равновесное расширение, замороженное (от критического сечения) расширение и замороженное расширение от сечения с заданной температурой. Необходимый режим выбирается путем последовательного нажатия на кнопку с изображением стилизованной стрелки в нижней части панели «Параметры камеры и сопла». При выборе модели замороженного расширения от сечения с заданной температурой, на панели дополнительно отображается поле редактирования для ввода значения температуры ступенчатого «замораживания» состава.

Рис.3.29

[Оглавление](#)

В результате расчета равновесного состава фаз при расширении в сопле программа TERRA позволяет получить значения специфических характеристик процесса:

- средний показатель процесса расширения,
- скорость истечения,
- число Маха,
- относительная площадь сопла,
- удельная площадь сопла,
- удельный импульс в пустоте,
- расходный комплекс.

Эти характеристики выводятся на экран, отображаются в виде графиков, сохраняются в виде файлов и выводятся на печать вместе с остальными параметрами равновесных состояний.

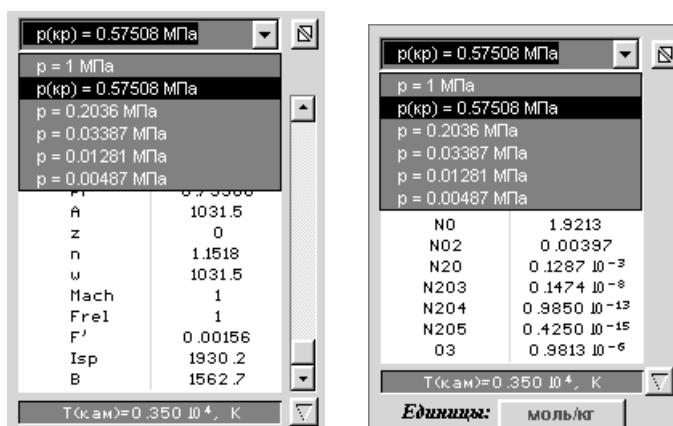


Рис.3.30.

Сохранение исходных данных варианта в файле.

Подготовленные исходные данные любого варианта могут быть сохранены на диске для последующего восстановления. Чтобы записать исходные данные варианта в файл, необходимо нажать управляющую клавишу «Сохранить». В результате, поверх Основного Окна программы появится стандартная форма, принятая в операционной системе WINDOWS (Рис.3.31).

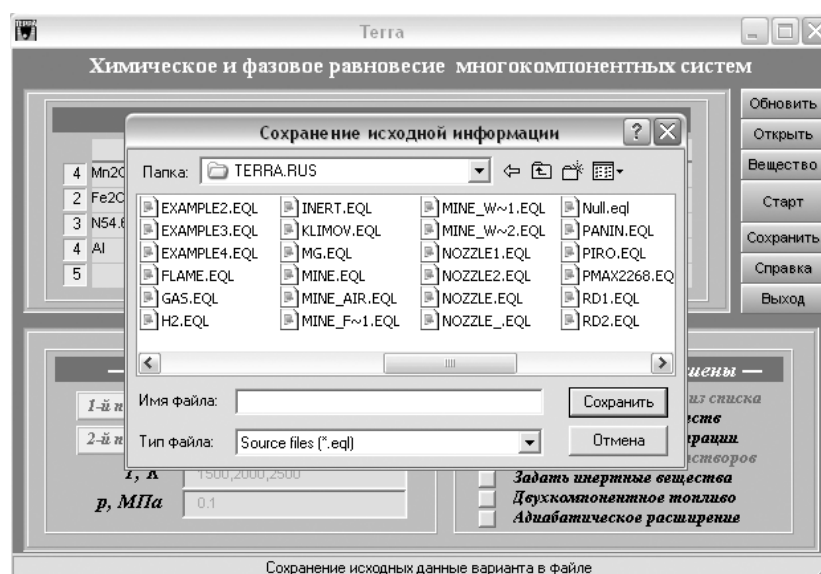


Рис.3.31.

Файлы исходных данных по умолчанию имеют расширение **.eq1** (equilibrium). Это расширение при назначении имени сохраняемого файла можно не указывать, оно будет автоматически присоединено к набранной комбинации символов. Сохранение файла с исходными данными возможно в любом доступном каталоге. Сохранение информации в уже существующем файле приведет к потере предыдущего содержимого.

После выбора имени диска и каталога, а также после назначения имени файла должна быть нажата клавиша «Сохранить», чтобы исходные данные были отправлены на долговременное хранение. Для отмены записи должна быть нажата клавиша «Отмена».

Создаваемый файл с исходными данными является обычным текстовым файлом, который можно читать и редактировать с помощью любых текстовых процессоров (MSWord, WordPad, Блокнот и др.). Вот пример содержимого такого файла:

```

Ion:    no
Cond:   yes
Exhaust: no
Subst1: C1 - 20.231
Subst2: H1 - 1.974
Subst3: S1 - 2.632
Subst4: Na - 0.1166
Subst5: C1 - 0.0716
Subst6: N1 - 2.982
Subst7: Cu - 0.133
Subst8: O1 - 18.856
Subst9: H2O1 - 23.795
Subst10: Mg30.35Al8.99C0.72H1.15K0.098N0.098O0.3 - 16.66
Subst11: N53.918O14.486Ar0.32242C0.0109 - 460
Subst12: Si1 - 12.55
Par1:   T= 1800,1500,1200,900 K
Par2:   p= 0.1 МПа

```

Двоеточие отделяет ключевые слова от содержательной информации. Пробелы не

[Оглавление](#)

являются смысловыми символами. Ниже дается пояснение, какой смысл имеет каждое из зарезервированных ключевых слов.

Ion – состояние выключателя, определяющего необходимость исключения из расчета ионизированных веществ; параметр может принимать значения **yes** или **no**.

Cond - состояние выключателя, определяющего необходимость исключения из расчета конденсированных веществ; параметр может принимать значения **yes** или **no**.

Exhaust – переключатель, принимающий значение **no**, если не предусмотрен расчет параметров расширения в сопле и **yes** - в противном случае.

Subst## - содержимое строки **##**, которая задает формулу простого вещества, входящего в состав рабочего тела, и его массовое количество; параметр в точности повторяет содержимое полей редактирования в панели «Исходный состав системы»; дефис разделяет химическую формулу и массовое содержание; количество параметров такого вида может достигать 50, по числу возможных строк редактирования.

Par1 – наименование и диапазон изменения первого параметра, как они определены в исходных данных; допустимые наименования параметра: $p=$, $T=$, $v=$, $S=$, $I=$, $U=$

Par2 – наименование и диапазон изменения второго параметра.

Del# - список веществ, исключаемых из рассмотрения при проведении расчета; **#** - порядковый номер строки в исходных данных, поскольку список исключаемых веществ может быть достаточно представительным.

Inc# - список индивидуальных веществ, отобранных для рассмотрения при проведении расчета; **#** - порядковый номер строки в исходных данных, поскольку список включаемых веществ может быть достаточно представительным.

Fix# - список индивидуальных веществ, концентрация которых зафиксирована, и заданное значение концентрации; **#** - порядковый номер строки в исходных данных.

Inert# - список индивидуальных веществ, назначенных как инертные, и соответствующие им значения; **#** - порядковый номер строки в исходных данных.

P1cam – наименование (давление) и значение первого параметра, определяющего условия в камере (для расчета параметров расширения в сопле при Exhaust=yes).

P2cam – наименование и диапазон изменения второго параметра, определяющего условия в камере (для расчета параметров расширения в сопле при Exhaust=yes); допустимые

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

наименования параметра: $T=$, $v=$, $S=$, $I=$, $U=$.

Ausg – условия расширения ($p(a)$, $p(\text{кам})/p(a)$, $d(a)/d(\text{кр})$ или $S(a)/S(\text{кр})$) и принятые значения

Model – обозначение модели расширения (равн., заморозж., равн. до $T(\text{зам})$)

Sol# – строки с описанием имен и выражений для избыточной энтальпии смешения конденсированных индивидуальных веществ, включаемых растворов; **#** - порядковый номер конденсированного раствора.

Открытие файла с исходными данными.

В том случае, если ранее были подготовлены и сохранены файлы с исходными данными одного или нескольких вариантов, существует возможность восстановить содержимое любого из них в соответствующих полях Основного Окна. Для этого необходимо нажать кнопку с надписью «Открыть».

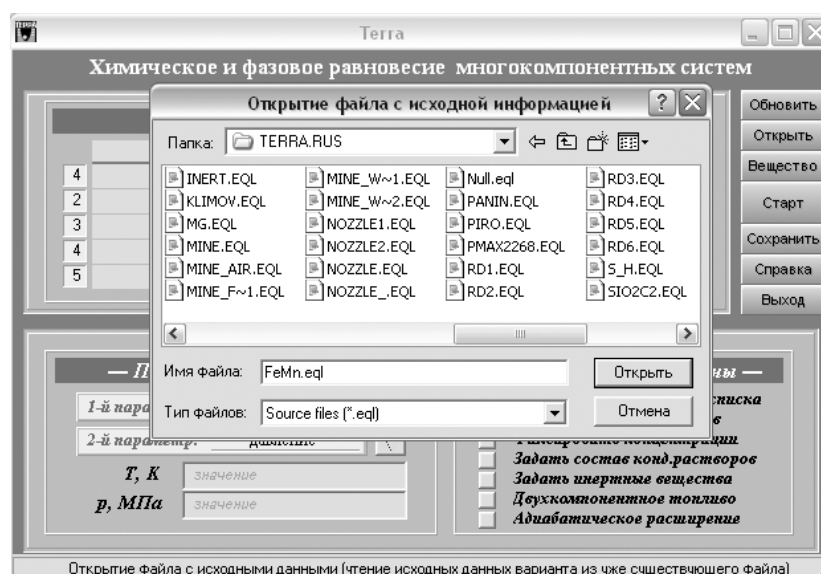


Рис.3.32.

В ответ, поверх основной формы разместится стандартное окно WINDOWS с заголовком «Открытие файла с исходной информацией» (Рис.3.32). В поле этого окна будут отображены имена всех файлов с расширением **.eql** из того каталога, где расположены файлы программного комплекса TERRA. Нужный файл может быть выбран из представленного списка или найден в другом каталоге или на другом диске.

Данные из выбранного файла будут актуализированы во всех видимых на экране и скрытых полях и элементах редактирования. Они могут быть использованы для проведения расчетов без изменения или подвергнуты дополнительной правке.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Запуск программы на выполнение.

После завершения подготовки исходных данных и, если нужно, запоминания этого варианта может быть осуществлен запуск программы на выполнение. Для этого достаточно нажать кнопку «Старт» (см. Рис.3.2). Процесс выполнения вычислений отображается на форме Основного Окна путем заполнения светлого прямоугольника в правом нижнем углу стилизованными темными блоками (Рис.3.33).

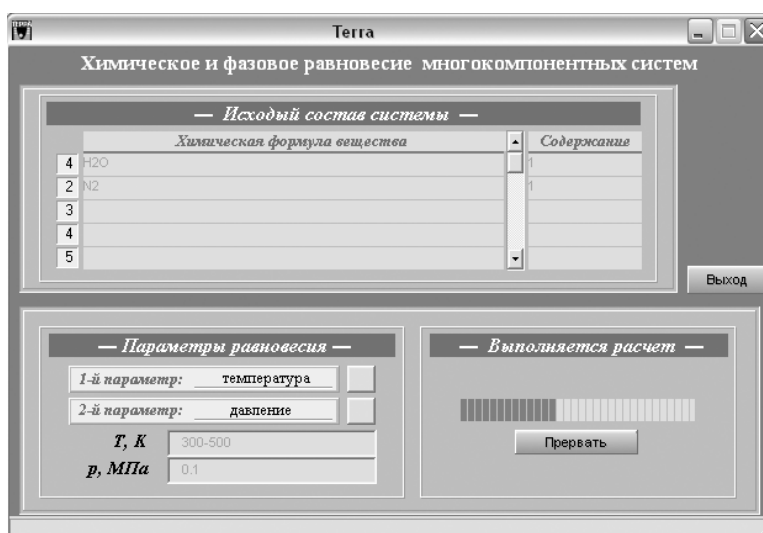
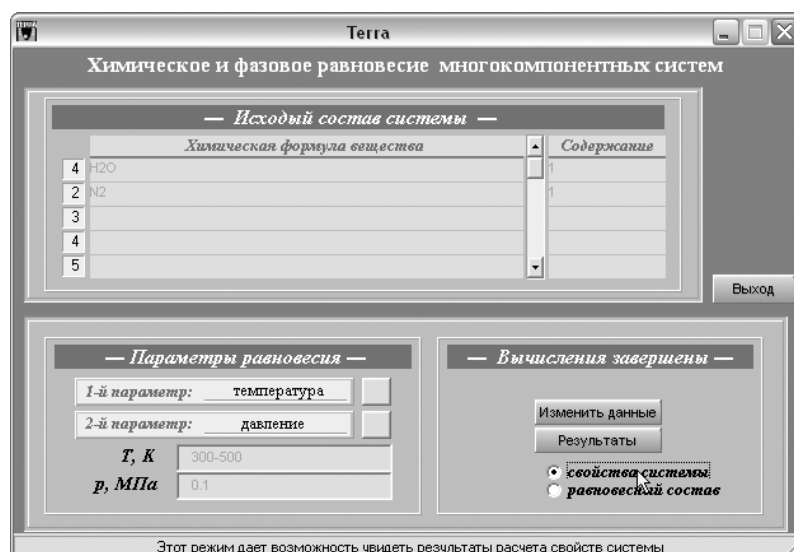


Рис.3.33.

В любой момент, пока идут вычисления, их можно прекратить, нажав клавишу «Прервать». В результате этого действия Основное Окно программы принимает исходный вид с данными введенного варианта.

После завершения вычислений во всех расчетных точках панель с индикатором меняет заголовок «Выполняется расчет» на «Вычисления завершены». Одновременно в этой панели появляются две кнопки «Изменить данные» и «Результаты».



[Оглавление](#)

Рис.3.34

Первая из них позволяет вернуться на шаг назад и продолжить редактирование исходных данных либо перейти к формированию нового задания на расчет.

Нажатие клавиши «Результаты» дает возможность увидеть рассчитанные параметры равновесного состояния и концентрации компонентов фаз. Из-за большого объема полученных данных не удастся отобразить все результирующие сведения в одной выходной форме. Поэтому пользователю тут же предлагается выбрать, что он хочет просмотреть в первую очередь: свойства системы или равновесный состав.

Представление равновесных свойств системы.

Выбор переключателя с надписью «*свойства системы*» и нажатие клавиши «Результаты» (Рис.3.34) приводит к возникновению на экране дочернего окна, имеющего вид, показанный на Рис.3.35.

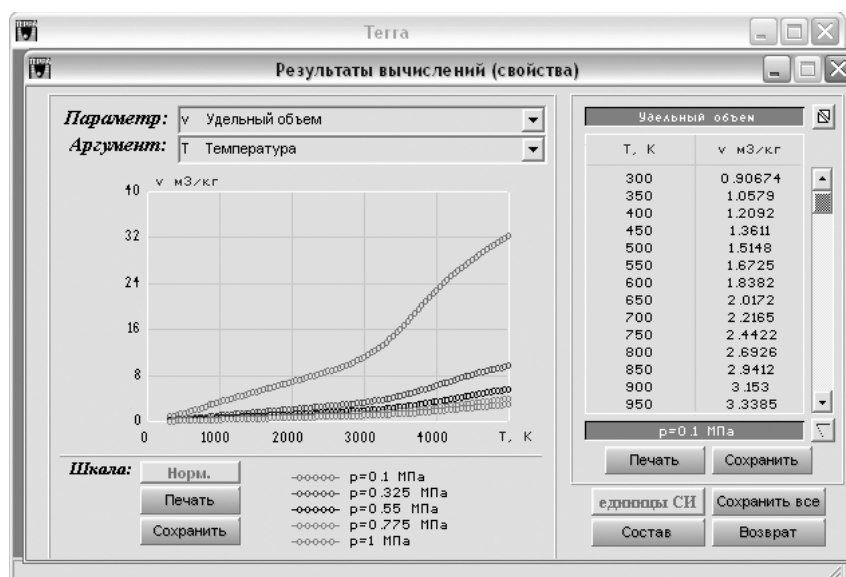


Рис.3.35

Левая панель этого окна предназначена для графического представления результатов расчетов, а правая - содержит те же данные, но в табличной форме.

В качестве аргумента в момент создания окна выбирается тот параметр равновесия, который в исходных данных задан диапазоном своего изменения. Если же диапазон задан для обоих параметров равновесия, то строится серия кривых, относящихся к пяти значениям второго параметра. Первоначальное значение функции, как правило, - удельный объем. Однако расположенные в верхней части левого окна две строки выбора параметра и аргумента позволяют строить произвольные зависимости, построенные из любых 28 заранее вычисленных значений. На Рис.3.36 показан пример такого выбора.

[Оглавление](#)

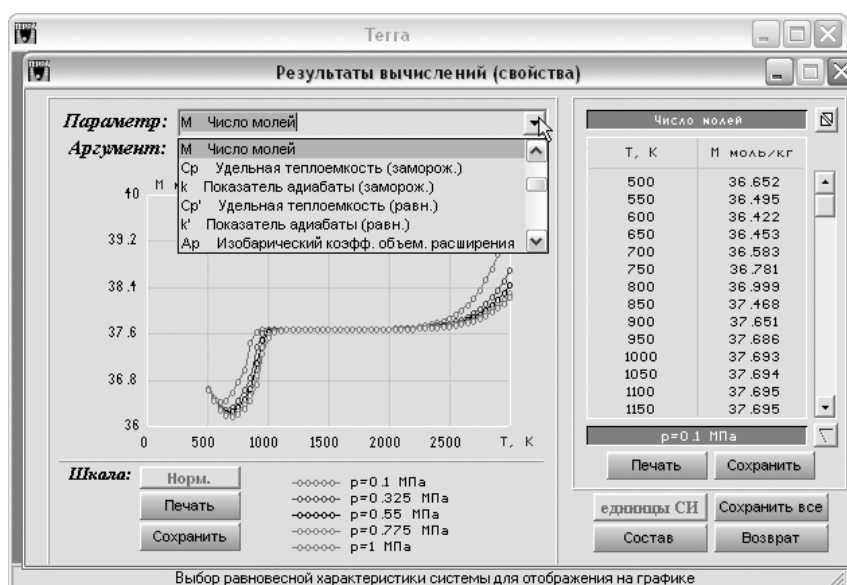


Рис.3.36

В результате любого расчета определяются значения следующих параметров равновесного состояния:

Имя	Название параметра	СИ	техн.сист.
P	Давление	МПа	атм
T	Температура	К	°C
v	Удельный объем	м ³ /кг	м ³ /кг
S	Энтродия	кДж/(кг.К)	ккал/(кг.К)
I	Полная энтальпия	кДж/кг	ккал/кг
U	Полная внутренняя энергия	кДж/кг	ккал/кг
M	Число молей	моль/кг	моль/кг
Ср	Удельная теплоемкость (замороженная)	кДж/(кг.К)	ккал/(кг.К)
k	Показатель адиабаты (замороженный)	1	1
Ср'	Удельная теплоемкость (равновесная)	кДж/(кг.К)	ккал/(кг.К)
k'	Показатель адиабаты (равновесный)	1	1
Ap	Изобарический коэфф. объемного расширения	1	1
Bv	Изохорический термический коэфф. давления	1	1
Gt	Изотермическая сжимаемость	1	1
MMg	Молярная масса газовой фазы	г/моль	г/моль
Rg	Газовая постоянная	Дж/(кг.К)	кал/(кг.К)
Срг	Теплоемкость газовой фазы (замороженная)	кДж/(кг.К)	ккал/(кг.К)
kg	Показатель адиабаты газовой фазы (заморож.)	1	1
Ср' g	Теплоемкость газовой фазы (равновесная)	кДж/(кг.К)	ккал/(кг.К)

[Оглавление](#)

Имя	Название параметра	СИ	техн.сист.
k' g	Показатель адиабаты газовой фазы (равн.)	1	1
Mu	Коэффициент динамической вязкости	Па.с	кг.с/м ²
Lt	Коэффициент теплопроводности	Вт/(м.К)	кал/(см.с.К)
Lt'	Полный коэффициент теплопроводности	Вт/(м.К)	кал/(см.с.К)
Pr	Число Прандтля (замороженное)	1	1
Pr'	Число Прандтля (равновесное)	1	1
A	Скорость звука	м/с	м/с
n	Показатель процесса расширения	1	1
w	Скорость истечения	м/с	м/с
Mach	Число Маха	1	1
Frel	Относительная площадь сопла	1	1
F'	Удельная площадь сопла	м ² .с/кг	м ² .с/кг
Isp	Удельный импульс в пустоте	м/с	с
B	Расходный комплекс	м/с	с
z	Массовая доля конденсированных фаз	1	1

Дополнительно предусмотрена возможность задания произвольной функции, определяемой пользователем. В списке параметров эта возможность указана последней строчкой «Выражение, задаваемое пользователем». Выбор этой возможности приводит к появлению строки редактирования, где может быть задана произвольная функция в виде <имя> = <выражение> (Рис.3.37).

Рис.3.37

В качестве элементов выражения могут выступать имена упомянутых 28 значений (см. вышеприведенную таблицу), числовые константы, знаки арифметических операций, а также имена элементарных функций: $\sin()$, $\cos()$, $\operatorname{tg}()$, $\operatorname{ctg}()$, $\ln()$, $\lg()$, $\exp()$, $\arcsin()$, $\arccos()$, $\sqrt{}$, $\operatorname{abs}()$. Арифметические выражения могут строиться по общепринятым правилам, имея в виду, что аргументы элементарных функций записываются в круглых скобках, а для изменения порядка вычислений также используются круглые скобки произвольной степени вложенности.

Нажатие клавиши «ОК» приводит к отображению искомого графика с автоматическим выбором шкалы по обоим координатам.

[Оглавление](#)

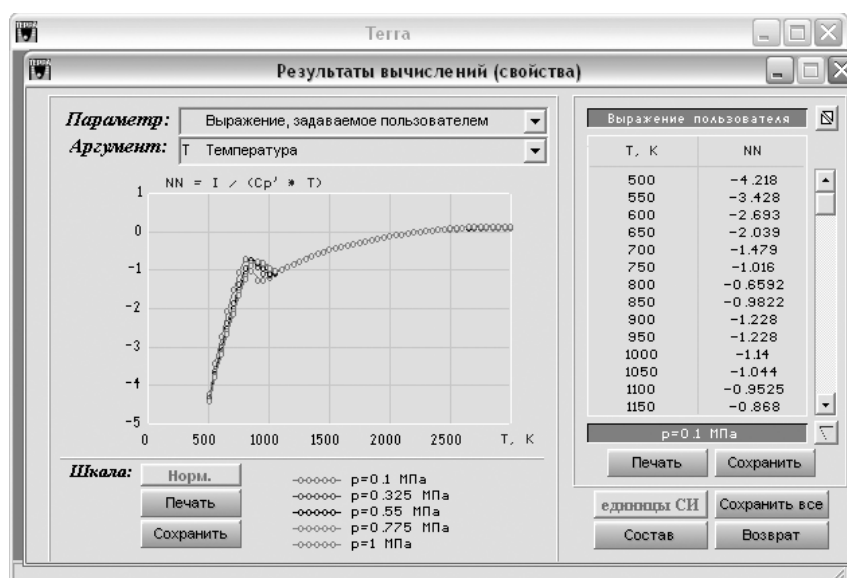


Рис.3.38

Пользователю предоставлена возможность выбора пропорциональной или логарифмической шкалы отображения результатов по двум координатам. Для этого последовательно нажимается клавиша, рядом с которой помещена надпись «Шкала:». С ее помощью изменяется масштаб представления результатов.

Две расположенные ниже кнопки дают возможность напечатать график, представленный на экране или сохранить его в файле.

Перед печатью графика запрашивается тип принтера, подключенного к компьютеру: цветной или черно-белый. В зависимости от этого при выводе изменяется внешний вид маркеров, поскольку на черно-белом печатающем устройстве тона серого, используемые для рядом расположенных кривых плохо различимы.

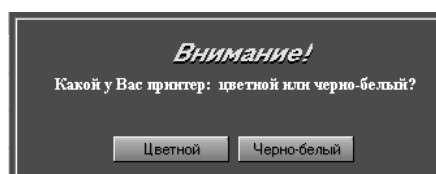


Рис.3.39

Непосредственно перед печатью на экран выводится стандартная панель настройки принтера, с помощью которой можно, в том числе, регулировать качество выводимого изображения. Наилучшие результаты при непосредственном выводе на печать достигаются при использовании струйных принтеров. Лазерные черно-белые принтеры в ряде случаев дают невысокое качество изображения, особенно при печати координатной сетки, за счет масштабирования. Пример вывода на печать приведен на Рис.3.40.

[Оглавление](#)

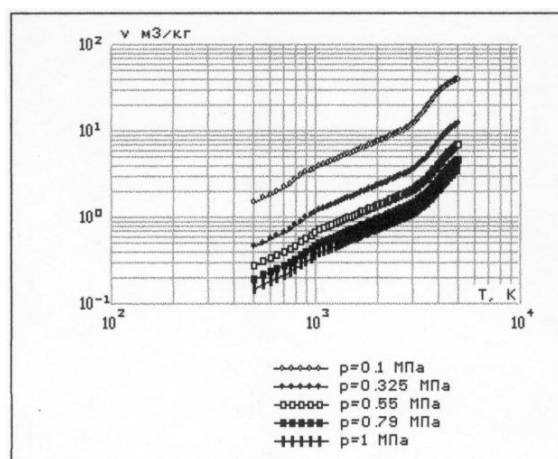


График функции "Удельный объем - Температура"
для исходного состава: (CO - 1) + (H2O - 1)

Рис.3.40.

Процедура сохранения графика в файле может быть полезна, когда требуется вставить изображение в какой-либо документ. Файл сохраняется в растровом формате (.bmp), который обрабатывается практически любым текстовым и графическим редактором. Выбор имени файла и каталога для его размещения производится с помощью стандартной для Windows панели сохранения файла (Рис.3.41)

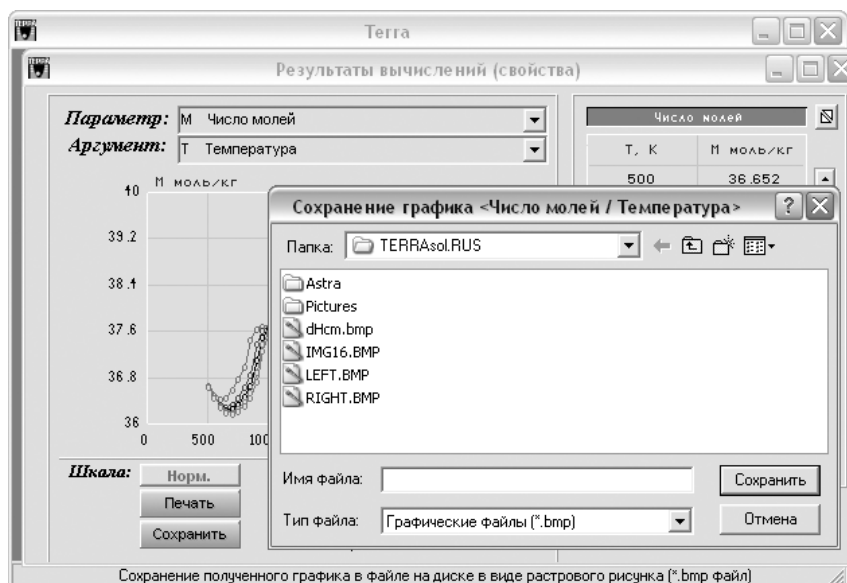


Рис.3.41

Пример графического изображения, помещаемого в файл, приведен на Рис.3.42. Сравнение изображения из файла с графиком, создаваемым на экране (Рис.3.35) показывает, что формат и общий вид чертежей тождественны.

[Оглавление](#)

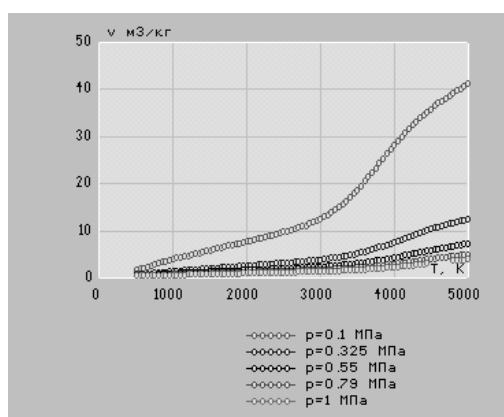


Рис.3.42

На правой панели окна результатов (см. Рис.3.35) отображается таблица значений, найденных в результате расчетов. Это те же величины, что используются при построении графика. Тип аргумента и функции в таблице изменяются одновременно с перестроением графика.

Кнопки «Печать» и «Сохранить» позволяют выводить на печатающее устройство и сохранять в файле отображаемые на экране табличные значения. Формат вывода результатов в файл – текстовый, в кодировке Windows (.txt). На печатающее устройство результаты выводятся в виде таблицы с заголовком. Примеры вывода на печать и в файл приведены на Рис.3.43 и Рис.3.44.

Таблица значений равновесных параметров
"Удельный объем - Температура"
для исходного состава: (CO - 1) + (H2O - 1)

p=0.1 МПа, T=var

T K	v м3/кг	T K	v м3/кг	T K	v м3/кг
500	1.5292	850	3.1142	1200	4.5501
550	1.6899	900	3.3799	1250	4.7397
600	1.8605	950	3.5944	1300	4.9293
650	2.0483	1000	3.7899	1350	5.1189
700	2.2627	1050	3.9808	1400	5.3085
750	2.5141	1100	4.1708	1450	5.4981
800	2.8063	1150	4.3605	1500	5.6876

Рис.3.43

Исходный состав: (CO - 1) + (H2O - 1)
Состав, моль/кг: C 17.851 O 45.605 H 55.509
1-й параметр: T = 500-1500-50
2-й параметр: p = 0.1

Удельный объем v, м3/кг
Температура T, K
Значения при p=0.1 МПа

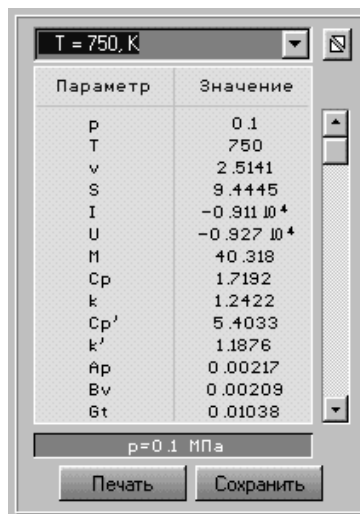
T	v	T	v	T	v
500	1.5292	850	3.1142	1200	4.5501
550	1.6899	900	3.3799	1250	4.7397
600	1.8605	950	3.5944	1300	4.9293
650	2.0483	1000	3.7899	1350	5.1189
700	2.2627	1050	3.9808	1400	5.3085
750	2.5141	1100	4.1708	1450	5.4981
800	2.8063	1150	4.3605	1500	5.6876

[Оглавление](#)

Рис.3.44.

Табличное представление результатов в виде зависимости одного единственного параметра от выбранного множества значений аргумента во всех расчетных точках не всегда бывает удобным для анализа. Иногда требуется компактно представить значения всех параметров в одной расчетной точке. Чтобы изменить характер вывода достаточно нажать кнопку , расположенную в правом верхнем углу экранной формы. В результате таблица результатов примет вид, изображенный на Рис.3.45.

Выбор расчетной точки, для которой выводятся результаты, осуществляется с помощью прокрутки комбинированного списка, расположенного в верхней части панели. В этом режиме печать таблицы и сохранение ее содержимого в файле происходит аналогично тому, как это было описано выше.



Параметр	Значение
p	0.1
T	750
v	2.5141
S	9.4445
I	-0.911 $\cdot 10^4$
U	-0.927 $\cdot 10^4$
M	40.318
Cp	1.7192
k	1.2422
Cp'	5.4033
k'	1.1876
Ap	0.00217
Bv	0.00209
Gt	0.01038

p = 0.1 МПа

Печать Сохранить

Рис.3.45.

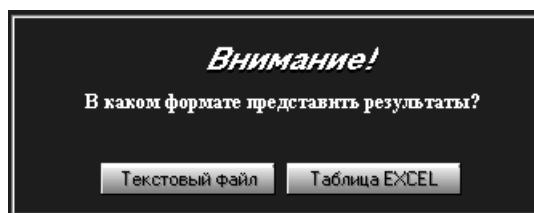
В правом нижнем углу окна вывода результатов располагаются четыре кнопки общего назначения:



1) переключатель размерности выводимых величин единицы СИ / техн.сист.ед.; последовательное нажатие на эту клавишу вызывает перерисовку графика и таблицы с изменением размерности выводимых величин Дж-кг-К / кал-кг-К

2) кнопка «Сохранить все» позволяет записать в файл все результаты расчета характеристик равновесия – параметры состояния и концентрации компонентов фаз. При сохранении результатов на экран выводится дополнительное окно:

[Оглавление](#)



При выборе режима <Таблица EXCEL> запрашивается имя файла и создается файл формата MS EXCEL с расширением xls. На приведенном ниже фрагменте таблицы видно, что ее столбцы содержат как значения параметров состояния, так и концентрации компонентов равновесия.

	A	B	C	D	E		AB	AC	AD	AE	AF
1	p	T	v	S	I		O	O2	O3	N	N2
2	1	500	0,141681	6,73178	203,181	1	1,93E-22	11,3603	7,92E-18	1,93E-22	22,72
3	1	1000	0,283361	7,47938	745,77	5	9,8E-10	11,3594	2,06E-10	2,6E-21	22,71
4	1	1500	0,425036	7,95865	1338,29	9	2,52E-05	11,3351	6,54E-08	5,34E-13	22,68
5	1	2000	0,56674	8,32526	1976,64	1	0,004134	11,2064	1,21E-06	7,91E-09	22,56
6	1	2500	0,709288	8,6393	2682,02	2	0,088214	10,873	7,18E-06	2,55E-06	22,27
7	1	3000	0,858375	8,9551	3551,97	2	0,668695	10,1479	2,43E-05	0,000121	21,84

Рис.3.46.

Использование режима вывода в формате MS EXCEL облегчает последующую специальную обработку данных и позволяет переносить их в текстовый редактор MS WORD, используя буфер обмена данными.

Исходный состав: (CO - 1) + (H2O - 1)	
Состав, моль/кг: C 17.851 O 45.605 H 55.509	
1-й параметр: T = 500-550-50	
2-й параметр: p = 0.1	

Равновесные параметры при p=0.1 МПа, T=500 К (единицы СИ):	
p=0.1	T=500
U=-9948.1	M=39.624
k'=1.21599	Ar=0.0020605
Rg=316.641	Crg=1.49165
Mu=0.0000188	Lt=0.041226
A=444.05	z=0.0340992
Равновесные концентрации (моль/кг):	
H2 = 0.20998	H2O = 21.564
CO2 = 12.02	CH4 = 2.9904
H2CO = 0.4462e-11	HCOOH = 0.1601e-7
CH2O2 = 0.1571e-7	
Равновесные параметры при p=0.1 МПа, T=550 К (единицы СИ):	
p=0.1	T=550
U=-9866.71	M=38.7833
k'=1.2034	Ar=0.0019488
Rg=314.157	Crg=1.52911
Mu=0.0000208	Lt=0.0474654
A=458.849	z=0.0219559
Равновесные концентрации (моль/кг):	
H2 = 0.54557	H2O = 20.387
CO2 = 12.606	CH4 = 3.4108
H2CO = 0.7505e-10	HCOOH = 0.5576e-7
CH3COOH = 0.3397e-9	CH2O2 = 0.5426e-7

Рис.3.47.

[Оглавление](#)

При выборе режима <Текстовый файл> результаты расчета выводятся в виде таблицы, доступной для просмотра с помощью любого текстового редактора (в том числе с помощью «Блокнота» операционной системы Windows). Пример подобного вывода приведен на Рис.3.47.

3) нажатие кнопки «Возврат» приводит к закрытию окна вывода результатов и возврату в Основное Окно программы.

4) нажатие кнопки «Состав» приводит к закрытию окна вывода результатов с параметрами равновесного состояния и к открытию нового окна вывода результатов, в котором отображаются равновесные концентрации фаз исследуемой системы.

Представление равновесных концентраций компонентов фаз.

Выбор переключателя с надписью «*равновесный состав*» на форме Основного Окна программы и последующее нажатие клавиши «Результаты» (Рис.3.34) приводит к возникновению на экране дочернего окна, имеющего вид, показанный на Рис.3.48. Этот же переход выполняется после нажатия кнопки «Состав» в окне с результатами вычисления свойств системы (см. раздел «Представление равновесных свойств системы»).

Нетрудно видеть, что структура представления информации в этом окне аналогична описанной выше. Однако имеется и ряд отличий, характерных для такой неструктурированной информации, как концентрации компонентов в системах произвольного химического состава.

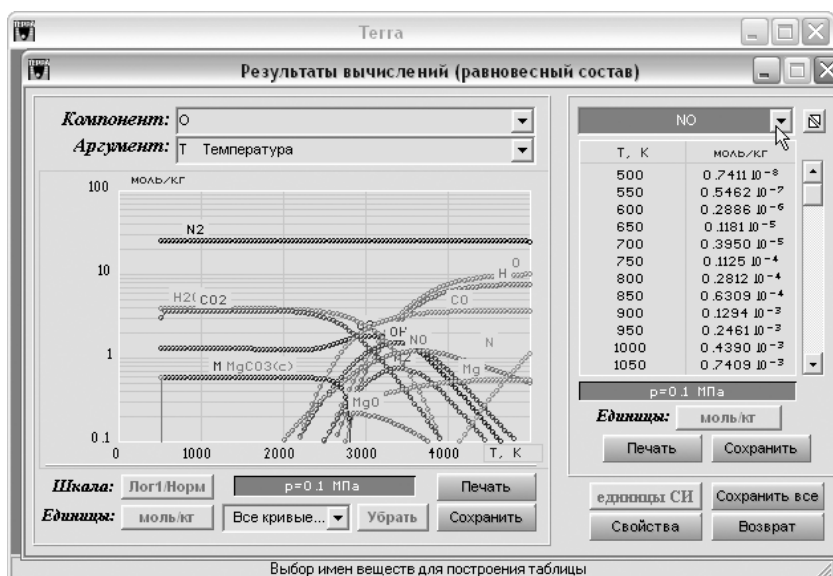


Рис.3.48

[Оглавление](#)

В момент создания окна, отображающего результаты вычисления равновесного состава, на графике представлены концентрации преобладающих компонентов. Добавление концентрационных зависимостей других индивидуальных веществ может быть выполнено путем выбора имен веществ из комбинированного списка, размещенного в верхней части левой панели. Соответственно, в нижней части панели размещены комбинированный список и клавиша «Убрать», позволяющие «стереть» выбранную кривую.

Клавиша с расположенной рядом надписью «Единицы» дает возможность отображать концентрации в различных размерностях: моль/кг, мольные доли, массовые доли, объемные доли, парциальные давления, 1/куб.см.

Правая панель окна в зависимости от состояния переключателя  содержит либо таблицу зависимости концентрации индивидуального вещества от величины выбранного аргумента, либо список концентраций всех веществ при одном значении параметра равновесия (в одной расчетной точке) (ср. Рис.3.48 и Рис.3.49).

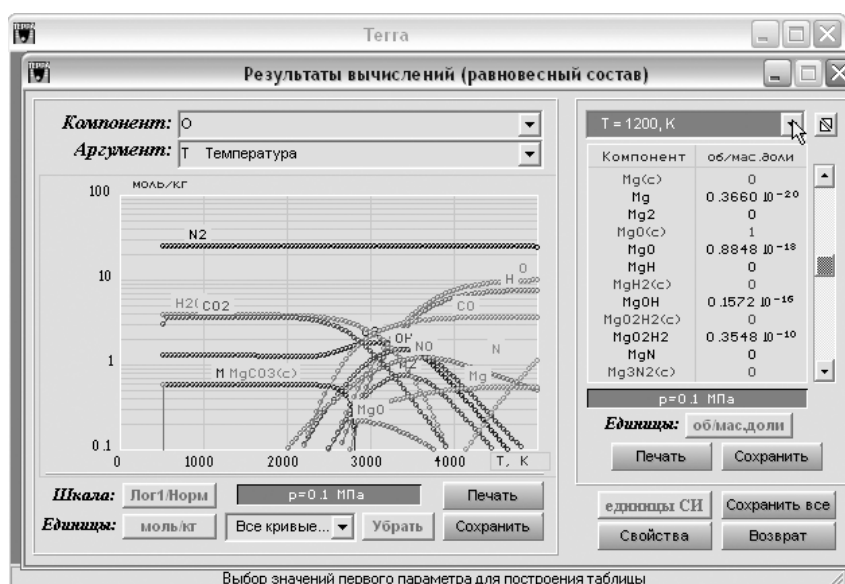


Рис. 3.49.

Назначение кнопок «Печать» и «Сохранить» здесь то же, что и в окне представления равновесных свойств системы. Но действие, производимое при нажатии кнопки «Сохранить все» несколько отличается от ранее описанного в предыдущем разделе. При нажатии этой кнопки и после выбора режима «Таблица EXCEL» концентрации компонентов выводятся в размерности не только моль/кг, но и в любой другой, выбранной путем нажатия кнопки, расположенной рядом с надписью «Единицы». Кроме того, на правой панели (Рис.3.49) добавлена возможность одновременно отображать объемные доли газообразных компонентов и массовые доли конденсированных веществ, нормированные к единице.

[Оглавление](#)

4. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных термодинамических систем при повышенных значениях температур и давлений с использованием программы REAL.

Программа REAL предназначена для моделирования на ЭВМ равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем при повышенных значениях температуры (до 6000 K) и давления (до 600-800 МПа). Программа позволяет определять химический и фазовый состав произвольной термодинамической системы при заданных условиях. Одновременно вычисляются термодинамические и теплофизические характеристики системы.

Для того чтобы определить равновесный состав и соответствующие термодинамические характеристики системы, необходимо задать лишь значения двух термодинамических параметров и содержание химических элементов в системе.

Равновесное состояние может быть задано любой парой из следующего списка:

p - давление, T - температура, V - удельный объем, S - энтропия, H - энтальпия, U - внутренняя энергия.

Предусмотрена возможность расчета параметров адиабатического расширения до заданного давления или объема.

Моделирование можно осуществить с использованием одного из трех уравнений состояния (УС):

- уравнение состояния идеального газа;
- вириальное уравнение состояния (с тремя коэффициентами);
- уравнение состояния, предложенное В.И. Недоступом.

REAL позволяет рассчитать

- равновесный состав и свойства продуктов сгорания;
- характеристики ракетного двигателя с использованием моделей равновесного и замороженного процесса расширения (скорость истечения, удельный импульс, характеристики критического сечения сопла, и т.д);
- равновесную и замороженную скорости звука;
- транспортные свойства продуктов сгорания (коэффициент динамической вязкости и теплопроводность);
- частично замороженный состав с заданными значениями концентраций некоторых веществ.

Сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ хранятся в базе данных

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

на диске компьютера. База данных содержит информацию о термодинамических, термохимических и теплофизических свойствах более 2500 веществ, образованных из 79 химических элементов.

Учебная версия базы данных содержит информацию о термодинамических, термохимических и теплофизических свойствах примерно 100 веществ, образованных из 5 химических элементов (C, H, O, N и Ar).

Уравнения состояния

В программе реализованы три уравнения состояния (УС):

- уравнение состояния идеального газа

$$p = \rho \cdot R_0 \cdot T, \quad (4.1)$$

p - давление, ρ - мольная плотность газовой фазы ($\rho = n_g/V_g$), R_0 - универсальная газовая постоянная, T - температура;

- вириальное уравнение состояния вида

$$p = \rho \cdot R_0 \cdot T \cdot (1 + B \cdot \rho + C \cdot \rho^2), \quad (4.2)$$

B, C - вириальные коэффициенты;

- уравнение Недоступа

$$p = \rho \cdot R_0 \cdot T \cdot (1 + B(T_0) \cdot \rho / (1 - \rho/\rho_0)), \quad (4.3)$$

$T_0 = T/(1 - \rho/\rho_0)$, ρ_0 - параметр УС, $B(T_0)$ - второй вириальный коэффициент.

Область применимости уравнений состояния (4.2), (4.3) зависит от температуры и химического состава газовой фазы. Не рекомендуется применять их в области критических значений температур и давлений. Верхний предел по давлению ограничен значением 600-800 МПа, однако это ограничение довольно условно, поскольку иногда расчеты можно проводить и при давлении 20000 МПа. Для уравнения (4.3) верхний предел определяется соотношением ρ/ρ_0 , которое должно быть меньше 0.9. Для вириального уравнения не существует аналитического выражения, устанавливающего верхнюю границу применимости. Как следует из теории, вириальное уравнение состояния справедливо при плотности, меньшей критической. Однако для сложных газообразных смесей, образованных продуктами сгорания, эта плотность неизвестна.

Исследования показали, что при давлении до 300 МПа зависимость $p(\rho)$, полученная с использованием уравнений (4.2) и (4.3) примерно одинакова. При более высокой плотности уравнение Недоступа обычно предсказывает более быстрый рост давления, чем вириальное.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Это можно объяснить тем, что при высокой плотности трех коэффициентов уравнения (4.2) недостаточно для адекватного описания p - V - T зависимости газовой фазы. Наличие двух уравнений состояния реального газа позволяет более надежно определять равновесный состав и свойства термодинамических систем при высоких давлениях.

При прочих равных условиях предпочтение следует отдавать вириальному состоянию, поскольку оно имеет аналитическое решение относительно плотности, что очень важно при проведении расчетов с неизвестным объемом системы.

Инструкция по эксплуатации

Начало работы

Исходная информация к расчету, окна просмотра результатов вычислений, анализа и настроек размещены на страницах «записной книжки», (рис. 4.1). Для выбора нужной страницы достаточно щелкнуть мышкой на соответствующей закладке в нижней части экрана или нажать комбинацию клавиш [ALT/N], где N – цифра от 1 до 5.

Первая страница («Условия равновесия») предназначена для ввода параметров, определяющих равновесное состояние, и их значений. Исходный состав системы в виде списка компонентов и их массовых долей задается в таблице «Исходный состав к расчету».

Страница 2 отображает список веществ, выбранных автоматически из базы данных в соответствии с заданным исходным составом. Если состав не задан – список веществ пуст. При необходимости можно исключить из расчета некоторые вещества, приведенные в списке, или задать (зафиксировать) концентрации некоторых веществ (разумеется, нельзя, чтобы при этом нарушались уравнения баланса массы).

На странице 3 приводятся результаты вычислений (если они есть). Возможность редактирования в окне результатов не предусмотрена. При необходимости здесь можно осуществить поиск фрагмента текста.

Страница 4 предназначена для исследования результатов расчетов при помощи таблиц и графиков.

На странице 5 можно изменить опции к расчету – выбрать уравнение состояния, тип вычислений, список вычисляемых параметров, опции шаблонов и т.д.

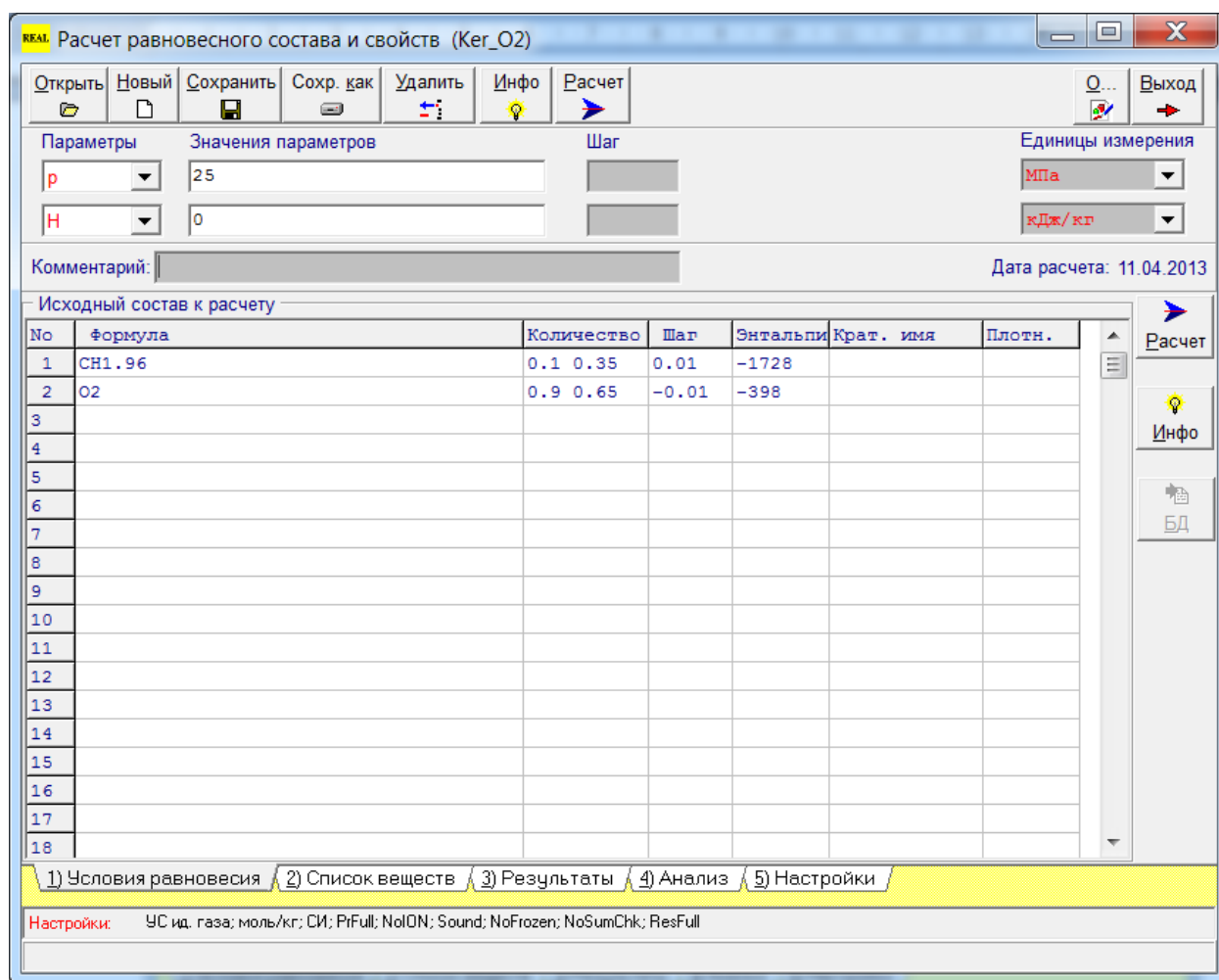


Рис. 4.1. Главное окно программы

Назначение кнопок

Функциональные кнопки расположены на панели в верхней части экрана, а также справа от таблицы исходного состава. С их помощью можно выполнять действия с файлами, запускать процедуру расчета, обращаться к базе исходных компонентов.

«Открыть» - позволяет открыть существующий файл. Действие этой кнопки (как и некоторых следующих) зависит от того, какая страница «записной книжки» открыта. Для страниц 1, 2, и 4 эта кнопка позволяет открыть файл данных, для страницы 3 – открывает файл результатов, а для страницы 5 – конфигурационный файл.

«Новый» - создает новый файл. Для страниц 1, 2 и 4 создается новый файл данных.

«Сохранить» - записывает данные в файл. Для страниц 1, 2 и 4 в файле сохраняются данные к текущему варианту расчета, а для страницы 5 – сохраняются текущие опции.

«Сохранить как» - позволяет изменить имя файла, в который будет записана информация. Для страниц 1, 2 и 4 в файле сохраняются данные к текущему варианту расчета, а для страницы 5 – сохраняются текущие опции.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

«Удалить» - позволяет удалить файл данных и все связанные с ним файлы (результаты и список веществ).

«Доп. инф.» - отображает информацию о содержании химических элементов в системе, значение энтальпии (если она вычисляется), сумму массовых долей и отношение горючее/окислитель.

«Расчет» - выполнить расчет.

«Выход» - завершить работу с программой.

«БД» - обратиться к базе данных исходных компонентов.

Исходная информация к расчёту

Исходная информация для проведения расчета включает:

- опции к данному варианту, с помощью которых назначается режим работы программы;
- исходные данные, которые задают условия равновесия термодинамической системы и содержание химических элементов в ней, рис.4.1.

Первый и второй параметры, которые характеризуют равновесное состояние, можно выбрать из раскрывающихся списков под заголовком «Параметры». В каждом из раскрывающихся списков содержится шесть параметров:

p - давление,

T - температура,

V – удельный объем,

H - энтальпия,

S - энтропия,

U – внутренняя энергия.

Значения параметров, характеризующих равновесное состояние, вводятся в полях под заголовком «Значения параметров». Можно ввести или несколько (не более 10) значений каждого параметра, либо задать начальное и конечное значение, а также величину шага. В том случае, если задано два и более значений, они должны быть разделены пробелом, например

10 24.5 123.12

Если планируется расчет с заданием шага, в поле должно быть введено два значения (начальное и конечное), величина шага задается в поле под заголовком «Шаг». В расчете будут использованы: *первое значение*, *первое значение + шаг*, *первое значение + шаг + шаг* и т.д. до тех пор, пока полученная сумма не превышает второе заданное число. Величина шага

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

может быть как положительной, так и отрицательной величиной, т.е. расчет может проводиться как с возрастанием, так и с убыванием параметра.

Единицы измерения параметров можно выбрать в выпадающих списках в колонке под заголовком «Единицы измерения».

В программе производится проверка введенных значений и заведомо ошибочные данные (отрицательное давление или энтропия) отвергаются. Поэтому рекомендуется сначала выбрать параметры, а потом указывать их значения.

Поле «Комментарий» позволяет добавить поясняющий текст, который будет выведен в файл результатов перед вычисленными значениями.

Исходный состав

Кроме параметров, определяющих равновесное состояние, необходимо задать элементный состав системы и указать содержание в ней химических элементов. Для этой цели достаточно в колонке «Формула» таблицы «Исходный состав к расчету» задать список брутто-формул веществ, образующих систему, а в колонке «Количество» той же таблицы указать их содержание (в массовых долях). Общая сумма массовых долей может отличаться от 1 или 100. Расчет содержания элементов в 1 кг системы выполняется программой автоматически.

Непосредственно из таблицы «Исходный состав к расчету» можно вызвать базу данных исходных веществ (см. База данных исходных веществ) – для этой цели необходимо выполнить двойной щелчок левой кнопки мыши в пустой строке таблицы. Если какой-либо компонент будет выбран пользователем в базе данных, его формула и энтальпия образования будут внесены в ту строку, на которой был произведен двойной щелчок.

Таблица «Исходный состав к расчету» содержит колонку, в которую можно ввести энтальпии образования компонентов при комнатной температуре (в кДж/кг). Эти значения могут быть использованы для расчета суммарной энтальпии системы при решении задач горения, когда энтальпия является одним из задаваемых параметров.

При вводе формул компонентов используются традиционные обозначения химических элементов из периодической таблицы, при этом прописные буквы должны быть записаны как прописные, а строчные – как строчные. Коэффициенты в формулах могут быть как целыми, так и вещественными числами.

Примеры:

CO₂, MgH, Al₂O₃, N_{53.91} O_{14.48}

Формулы веществ, записанные в таблице, никак не связаны с формулами веществ в

[Оглавление](#)

базе данных.

Массовые доли веществ могут быть заданы списком через пробел (расчет с вариацией исходного состава): 1 3 5.5 10.3

Количество элементов в списке не должно превышать 10.

В программе предусмотрена возможность проведения расчета, когда заданы начальные и конечные значения массовых долей исходных веществ (в колонке «Количество»), а также величины шага (в колонке «Шаг»).

Если расчет проводится с вариацией исходного состава нескольких веществ, то значения массовых долей будут меняться одновременно для всех веществ. Например, если массовые доли **КОМПОНЕНТА 1** заданы как 1 3, а **КОМПОНЕНТА 2** – как 5.5 1.5, то в первом расчете будут использованы первые значения долей (1 и 5.5 соответственно), а во втором расчете – вторые (3 и 1.5). То же правило действует и при расчете с шагом по массовым долям.

Если переменными являются и параметры равновесного состояния, и исходный состав, то в первую очередь меняются значения параметров, а во вторую – значения массовых долей.

В варианте расчета, когда одним из задаваемых параметров является энтальпия системы или её внутренняя энергия, значение параметра может быть вычислено автоматически на основании данных колонки «Энтальпия» таблицы «Исходный состав к расчету». В этом случае, в качестве параметра следует выбрать H или U , а соответствующее значение в строке «Значения параметров» должно быть равно 0. Расчет энтальпии (или внутренней энергии) системы производится по формуле

$$X = \sum H_i * MP_i / \sum MP_i$$

где H_i - энтальпия i -го исходного вещества, MP_i – массовая доля i -го исходного вещества. Суммирование проводится по всем исходным компонентам.

Список веществ

Страница "Список веществ" (рис. 4.2) предоставляет возможность выбора веществ, которые будут включены в моделируемую термодинамическую систему. Если у исследователя нет дополнительной информации о равновесном составе системы, логично включить в расчет все вещества, отобранные из базы данных по заданному списку химических элементов.

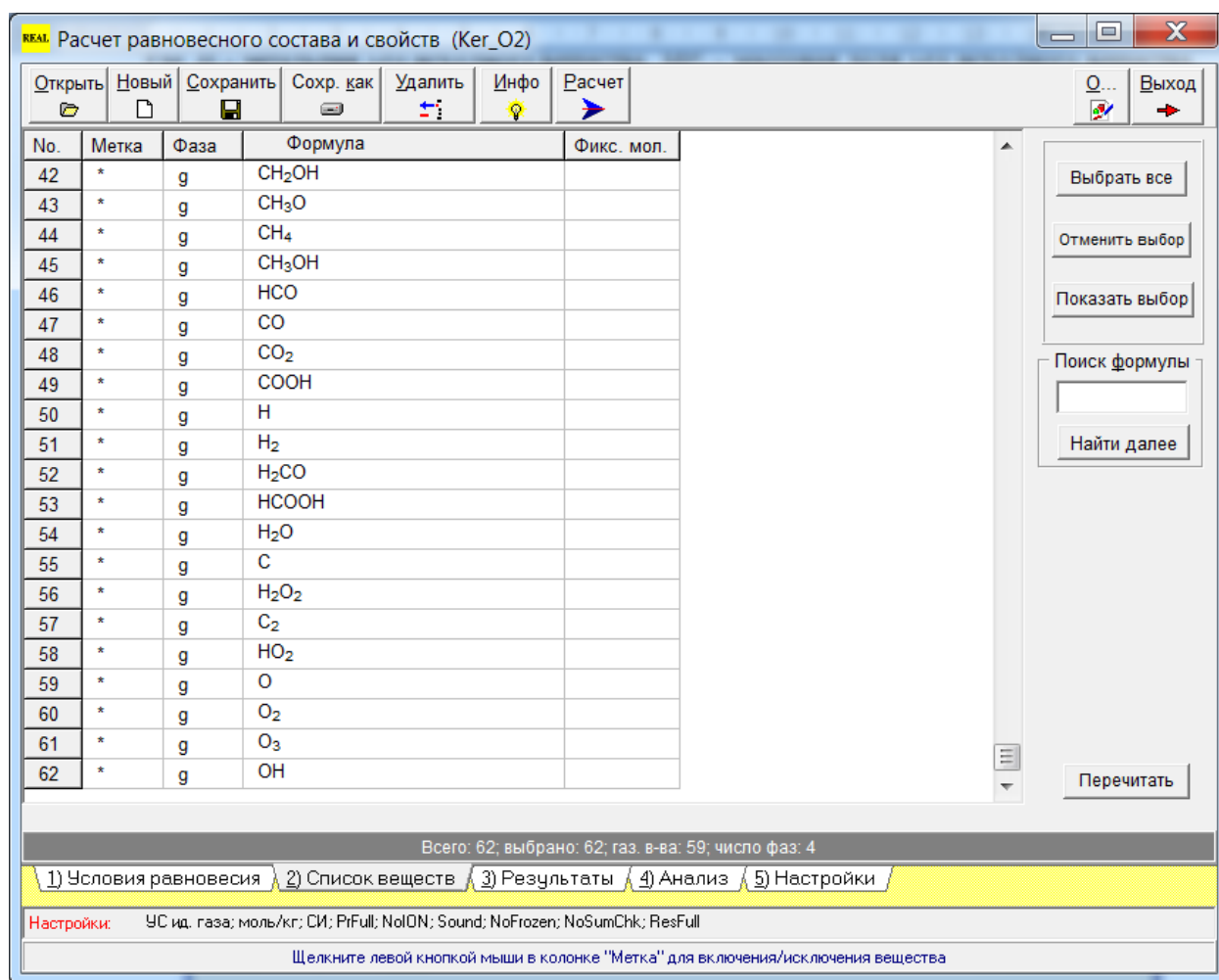


Рис. 4.2. Окно выбора списка веществ.

Назначение кнопок в правой части страницы:

“Выбрать все” - выбрать все вещества,

“Отменить выбор” - отменить выбор для всех веществ,

“Показать выбор” – показать только выбранные вещества, заголовок меняется на “Показать все”,

“Пересчитать” - повторно выбрать вещества из базы данных.

Колонка “No” содержит порядковый номер вещества.

Колонка “Метка” содержит признак выбора (“*” – если выбрано, иначе - пробел).

В колонке “Фаза” показано фазовое состояние вещества (газообразное или конденсированное).

В колонке “Формула” указана формула вещества.

Колонка “Фикс. мол.” используется для того, чтобы задать известное или предполагаемое значение концентрации вещества в системе, это дополнительное ограничение, которое предполагает, что система не является полностью равновесной. См.

[Оглавление](#)

также *Частичный учет неравновесности системы*.

Выбор вещества осуществляется щелчком левой кнопки мыши в поле «Метка» рядом с формулой.

Поле «Поиск формулы» позволяет быстро найти формулу вещества в списке. В это поле можно ввести фрагмент формулы, тогда возможен вариант последовательного просмотра всех веществ, формулы которых содержат указанный фрагмент.

Результаты вычислений

Результаты вычислений записываются в текстовый файл с тем же именем, что и имя файла данных, но имеющем расширение *txt*. Этот файл можно просматривать или редактировать при помощи любого текстового редактора.

Пример результатов расчета приводится на рис. 4.3. В верхней части таблицы приводятся сведения об используемом уравнении состояния, содержатся заданные значения двух термодинамических параметров, характеризующих равновесное состояние, содержание химических элементов в системе.

Часть таблицы, которая озаглавлена "Параметры равновесного состояния", содержит следующие сведения о системе:

p - давление,

T - температура,

V - общий объем 1 кг системы, равный сумме объемов газообразной и конденсированных фаз,

S - энтропия,

H - энтальпия,

U - внутренняя энергия,

M - общее количество вещества в системе,

V_g - объем газовой фазы,

R_g - газовая постоянная,

a" - равновесная скорость звука,

k" - показатель адиабаты,

C_p", **C_v"** - равновесные значения теплоемкости,

L_t - коэффициент теплопроводности,

L_t" - полный коэффициент теплопроводности,

Mu - коэффициент динамической вязкости,

Mcond - массовая доля конденсированных веществ,

[Оглавление](#)

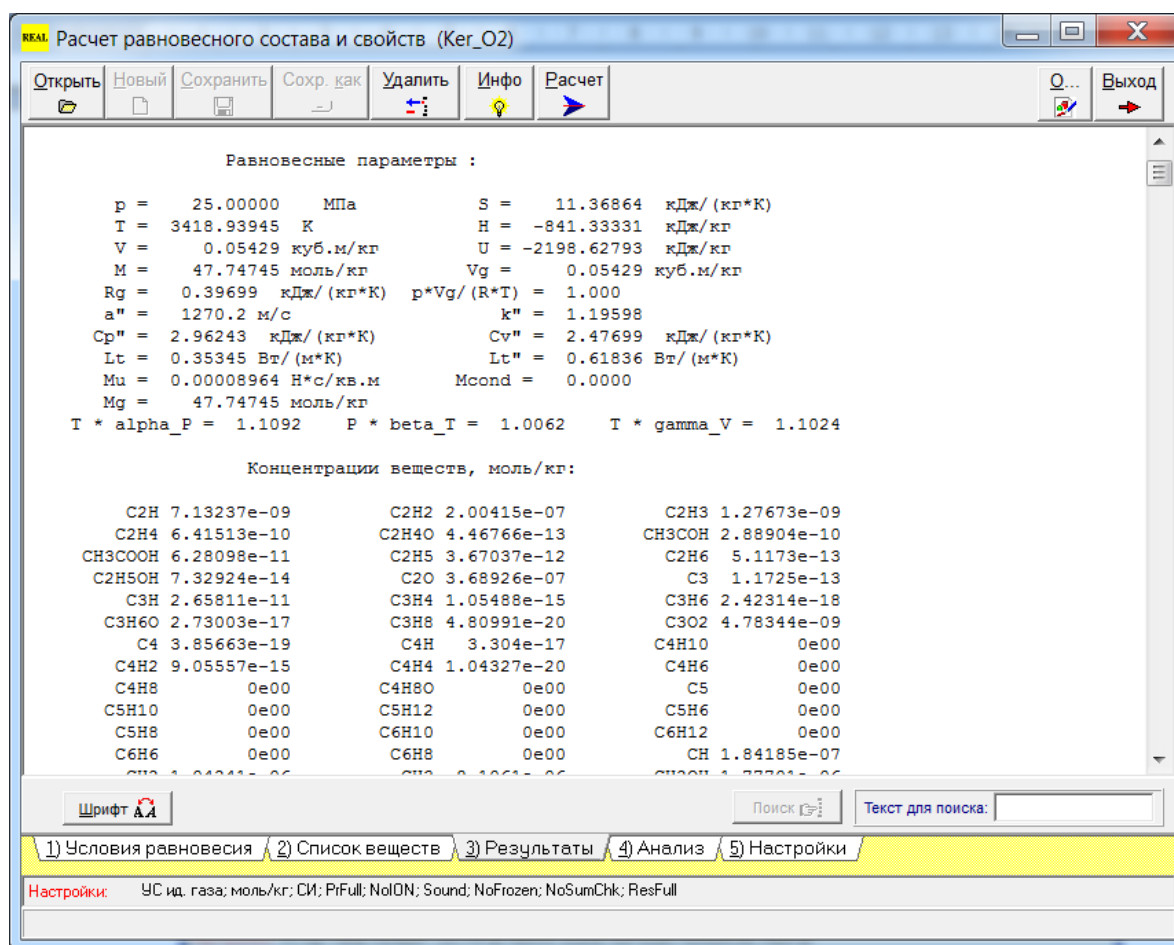


Рис. 4.3. Окно просмотра результатов расчета.

T * alpha_p – произведение температуры на изобарный коэффициент расширения

$$\left(\alpha_p = \frac{1}{V} (\partial V / \partial T)_p \right),$$

P*beta_T – произведение давления на изотермический коэффициент сжимаемости

$$\left(\beta_T = -\frac{1}{V} (\partial V / \partial p)_T \right),$$

T*gamma_V - произведение температуры на изохорный коэффициент давления

$$\left(\gamma = \frac{1}{p} (\partial p / \partial T)_V \right).$$

Три последних коэффициента приведены к безразмерному виду путем умножения на температуру и давление соответственно.

Далее печатается химический состав термодинамической системы, отвечающий равновесному состоянию.

[Оглавление](#)

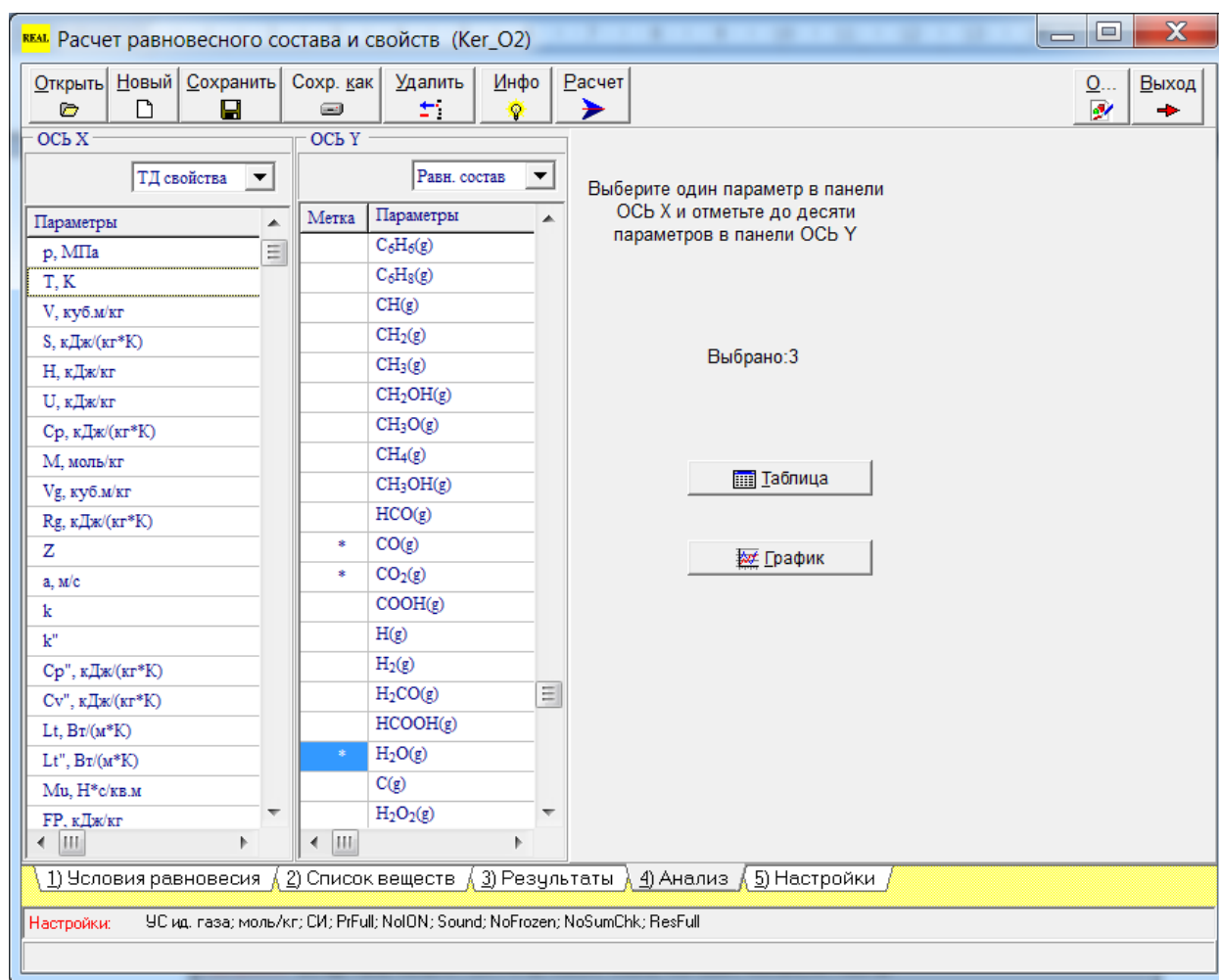


Рис. 4.4. Окно анализа результатов вычислений.

Анализ

Общий вид страницы представлен на рис. 4.4. Для проведения анализа нужно выбрать типы данных для осей X и Y («Параметр» или «Концентрация»), указать, какой параметр (или концентрация какого вещества) будет использоваться в качестве аргумента (значение X), а также выбрать от одного до десяти параметров (или формул веществ), значения которых будут использованы в качестве функции (значение(я) Y).

Для выбора аргумента (ось X) нужно выбрать строку в левом списке (рис. 4.4). Выбор функций (ось Y) осуществляется щелчком левой кнопки мыши в колонке «Метка» в правой таблице.

Кнопка «Таблица» позволяет просмотреть значения отмеченных элементов в табличном виде. При необходимости, данные из таблицы просмотра можно сохранить в текстовый файл, из которого их в дальнейшем можно импортировать в электронные таблицы или пакеты графического анализа.

Кнопка «График» предназначена для представления отмеченных данных в виде

[Оглавление](#)

графиков.

Список «*Параметры*» содержит

p - давление,

T - температура,

V – удельный объем,

S - энтропия,

H - энтальпия,

U – внутренняя энергия,

.....

список элементов (в квадратных скобках),

список формул исходных веществ.

Две последние группы параметров позволяют проанализировать влияние элементного состава и массовых долей исходных веществ на равновесные параметры исследуемой термодинамической системы.

Список «*Концентрации*» содержит формулы веществ, которые были включены в рассматриваемую систему.

При проведении анализа всегда следует помнить, какие параметры изменялись в процессе вычислений. Если расчеты проводились с изменением двух и более параметров (с учетом массовых долей исходных веществ), то построенные графики могут иметь самую причудливую форму, типичный вид такого графика имеет форму пилы. Поэтому, если после расчета нужно построить график(и), то в расчете можно менять лишь один параметр (или массовую долю одного исходного вещества).

Настройки

Страница «*Настройки*», рис. 4.5 содержит несколько групп для выбора и полей для ввода значений. Здесь можно выбрать

- систему единиц для вывода результатов расчета;
- объем информации о химическом составе системы в равновесии;
- выводить ли результаты расчета в приближении идеального газа (работает только, если расчет проводится с использованием уравнений состояния (2), (3)),
- проводить расчет с использованием газообразных ионов или нет,
- выводить или нет сведения о параметрах переноса,
- указывать ли перед расчетом сумму массовых долей исходных веществ для проверки, и т.д.

Группа «*Результат: ед. изм.*» позволяет выбрать систему единиц для вывода

[Оглавление](#)

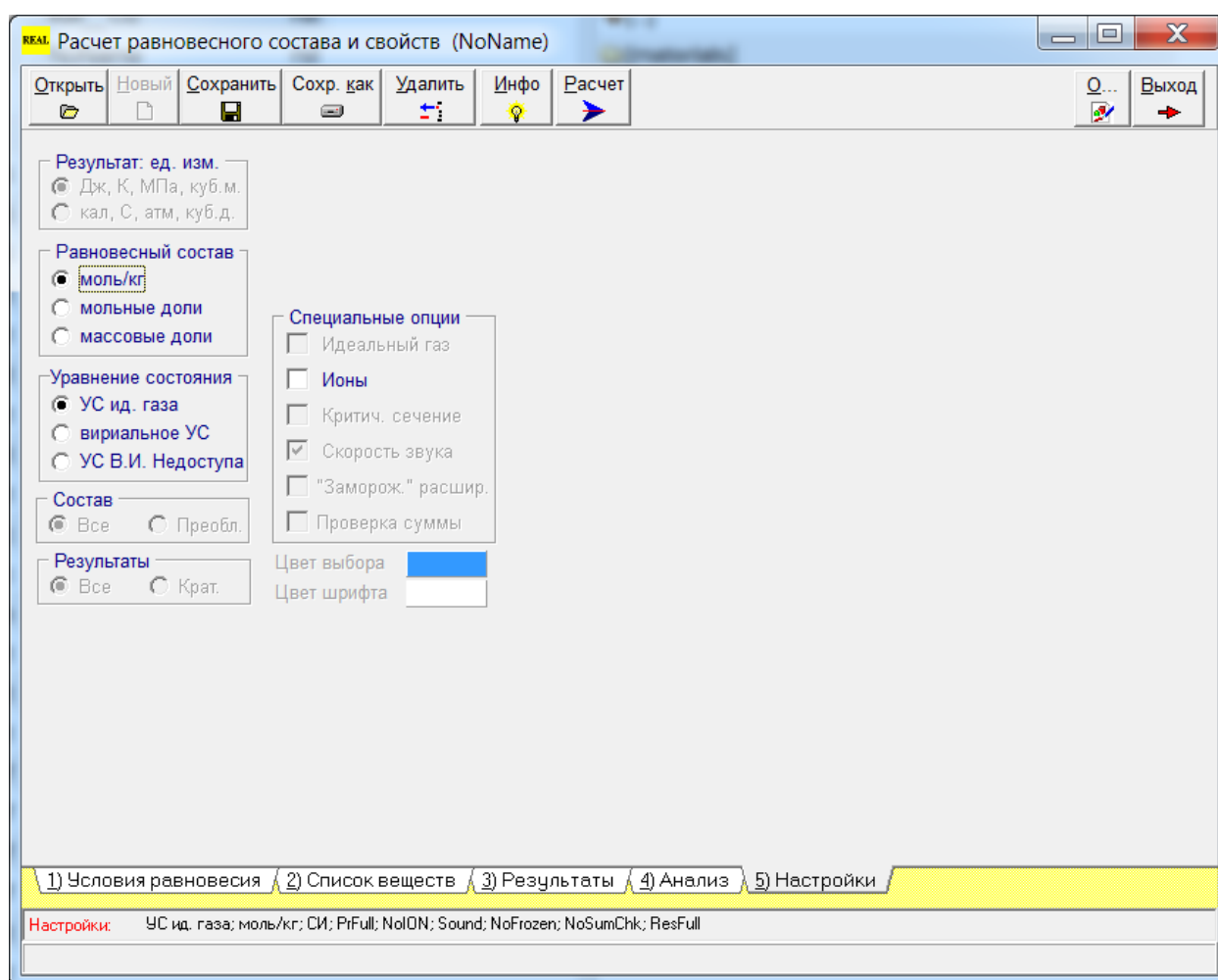
вычисляемых параметров в файл результатов.

Группа «*Равновесный состав*» служит для выбора единиц концентрации для вывода равновесного состава в файл результатов. При этом мольные доли веществ можно вычислить только для газообразных веществ, мольные доли веществ, образующих отдельные конденсированные фазы, равны 0 или 1. Массовые доли веществ вычисляются по отношению ко всем веществам системы, независимо от их фазового состояния.

Группа «*Уравнение состояния*» позволяет выбрать уравнение состояния газовой фазы для расчета равновесного состава.

Группа «*Состав*» дает возможность задать режим вывода в файл результатов равновесных концентраций веществ – выводить концентрации всех веществ или только тех из них, концентрации которых превышают значение, указанное в поле ввода «*Порог*».

Группа «*Результаты*» позволяет сократить количество информации, выводимой в файл результатов (не выводить равновесный состав, выводятся только давление, температура, удельный объем и отношение C_p''/C_v'').



[Оглавление](#)

Рис. 4.5. Окно настроек.

Группа «*Специальные опции*» содержит несколько полей выбора, которые разрешают или запрещают

- печатать промежуточные результаты вычислений в приближении идеального газа, если конечный расчет проводится с использованием уравнения состояния реального газа;
- включать газообразные ионы в систему;
- вычислять равновесные скорость звука, коэффициент вязкости и теплопроводности;
- проверять общую сумму массовых долей исходных веществ и ждать подтверждения на переход к выполнению расчета.

«Порог» - содержит минимальное значение концентрации (моль/кг), которое будет использовано при ограниченном выводе равновесного состава в файл результатов.

Кнопка «Цвет выбора» позволяет изменить цвет выбранного поля при работе с программой.

Кнопка «Цвет шрифта» позволяет изменить цвет шрифта текста в выбранном поле при работе с программой.

Все установки можно сохранить в конфигурационном файле *real.cfg*, после чего они будут действовать для текущего набора данных и всех вновь создаваемых наборов данных в данном каталоге.

Графический анализ результатов вычислений

Это окно содержит область построения графика и служебные кнопки «*Редактор*», «*Печать*», «*Log(X)*», «*Log(Y)*».

Кнопки «*Log(X)*» и «*Log(Y)*» служат для изменения масштабов осей X и Y графика. Эти кнопки доступны только в том случае, если все значения на соответствующей оси положительны.

Кнопка «*Печать*» служит для вывода графика на печать.

Кнопка «*Редактор*» вызывает окно редактора графика, в котором можно изменить все основные атрибуты поля, в котором построен график (шрифт, цвет, масштаб осей, заголовок, внешний вид и т.д.).

Справа от области графика находятся метки, которые можно перемещать при помощи мыши для обозначения линии на графике. Для перемещения меток используется стандартная техника Windows (drag-and-drop). После изменения масштаба или размеров окна метки

[Оглавление](#)

возвращаются в первоначальное положение. Заголовки меток можно редактировать. Для этого достаточно щелкнуть правой кнопкой мыши на требуемой метке.

Внутренняя часть графика может перемещаться в любом направлении, если передвигать мышь, нажав правую кнопку на графике. Отдельную область графика можно увеличить, если, нажав левую кнопку мыши на графике, выделить прямоугольник для увеличения, а затем отпустить кнопку, при этом указатель мыши должен перемещаться слева направо и сверху вниз. Для того, чтобы восстановить первоначальный вид графика достаточно проделать ту же процедуру, но в обратном направлении, т.е. курсор мыши перемещается справа налево и снизу вверх, для обратной процедуры можно выбрать любую достаточно большую область внутри графика.

Предупреждения

Обработка исходной информации сопровождается синтаксическим контролем и проверкой программных ограничений. При обнаружении ошибок исходной информации на экран выводится сообщение.

В процессе расчета могут возникать следующие аварийные ситуации:

- число компонентов, отображенных из базы данных, превышает 600;
- размерность рабочей матрицы превысила 70 - в этом и предыдущем случае рекомендуется уменьшить число задаваемых химических элементов;
- при решении системы уравнений требуемая точность не достигнута после 100 итераций;

Можно выделить три главные причины аварийного завершения работы программы.

1. Заданные значения термодинамических параметров физически не могут быть реализованы.
2. В редких случаях, при расчетах, когда температура не задана, программа не может найти точное решение, поскольку равновесная температура находится вблизи точки фазового перехода, сопровождаемого существенным изменением энтальпии. В этом случае можно найти только приближенное значение решение и после 100 итераций выводится запрос на подтверждение принятия текущего результата. В этом случае рекомендуется принять результат, а затем провести обратный расчет с заданным значением вычисленной температуры. Например, если первый расчет проводился с заданными значениями p_0 и H_0 , обратный расчет должен быть проведен с заданными значениями T и p_0 , где T – вычисленное значение температуры.

[Оглавление](#)

Если результаты двух расчетов совпадают или отличаются незначительно, то решение является приемлемым.

3. уравнение состояния реального газа недействительно (слишком большое давление или слишком низкая температура).

Частичный учет неравновесности системы

REAL не позволяет проводить расчеты с учетом кинетики химических реакций, однако в программе предусмотрены некоторые возможности, которые позволяют использовать при моделировании равновесных состояний некоторые ограничения:

1. исключить из термодинамической системы одно или несколько индивидуальных веществ, т.е. наложить запрет на протекание некоторых реакций;
2. включить только некоторые вещества в термодинамическую модель - то же, что п.1; эта возможность полезна, когда система состоит из небольшого числа веществ;
3. задать концентрации для некоторых веществ (если эти концентрации известны из экспериментов или других источников).

При использовании этой возможности программы необходимо иметь в виду, что для остальных компонентов газовой фазы и конденсированных фаз отыскивается равновесный состав. Поэтому задаваемые концентрации не должны превышать содержание химических элементов в рабочем теле.

Следует помнить, что в случае применения нереалистичных ограничений расчет равновесных характеристик может завершиться аварийно!

Основные допущения модели

При расчете равновесного состава и термодинамических характеристик продуктов сгорания принимаются следующие допущения. В каждый момент времени рабочее тело находится в состоянии термодинамического равновесия. Процесс горения протекает в адиабатических условиях.

Процесс расширения продуктов сгорания может рассматриваться как адиабатный и либо равновесный, либо замороженный. Предполагается, что поток является одномерным, а трение отсутствует.

Точность моделей, основанных на этих допущениях в большинстве случаев достаточно высока. Однако для оценки достоверности вычисляемых параметров необходимо располагать экспериментальными данными.

[Оглавление](#)

Соотношения для расчета характеристик РД

Скорость истечения W_a

$$W_a = \sqrt{2(H_{2*} - H_a)},$$

H_{2*} - энтальпия торможения продуктов сгорания на входе в сопло, H_a - энтальпия продуктов сгорания на срезе сопла.

Удельный импульс (в пустоте) I_{vac}

$$I_{vac} = W_a + p_a f'_a = W_a + p_a f_a / m,$$

p_a - давление на срезе сопла, f_a - площадь выходного сечения сопла, m - массовый расход топлива.

Удельный импульс (в атмосфере) I_{atm}

$$I_{atm} = W_a + (p_a - p_h) f'_a = W_a + (p_a - p_h) f_a / m,$$

p_h - давление на высоте h .

Удельная площадь выходного сечения сопла f'_a

$$f'_a = f_a / m.$$

Расходный комплекс β

$$\beta = p_{2*} f'_{throat} = p_{2*} f_{throat} / m,$$

p_{2*} - давление торможения, f_{throat} - площадь критического сечения сопла.

Тяговый комплекс в пустоте K

$$K = I_{(vac)} / \beta.$$

Отношение площадей

$$f_a / f_{throat}.$$

Число Маха M

$$M = W_a / a,$$

a - местная скорость звука.

Примеры использования программы REAL

Задача. Диссоциация водорода. Построить график зависимости состава от температуры при нагреве водорода (H_2) от 1000 до 20000K, $p = 1$ бар без учета и с учетом ионизации, используя модель идеального газа.

Решение. Задаем исходные данные в главном окне программы, см. рис. 4.6. В окне «Настройки» поле «Ионы» не отмечено, выбрано уравнение состояния идеального газа, рис. 4.7. Для проведения расчета нажимаем кнопку «Расчет».

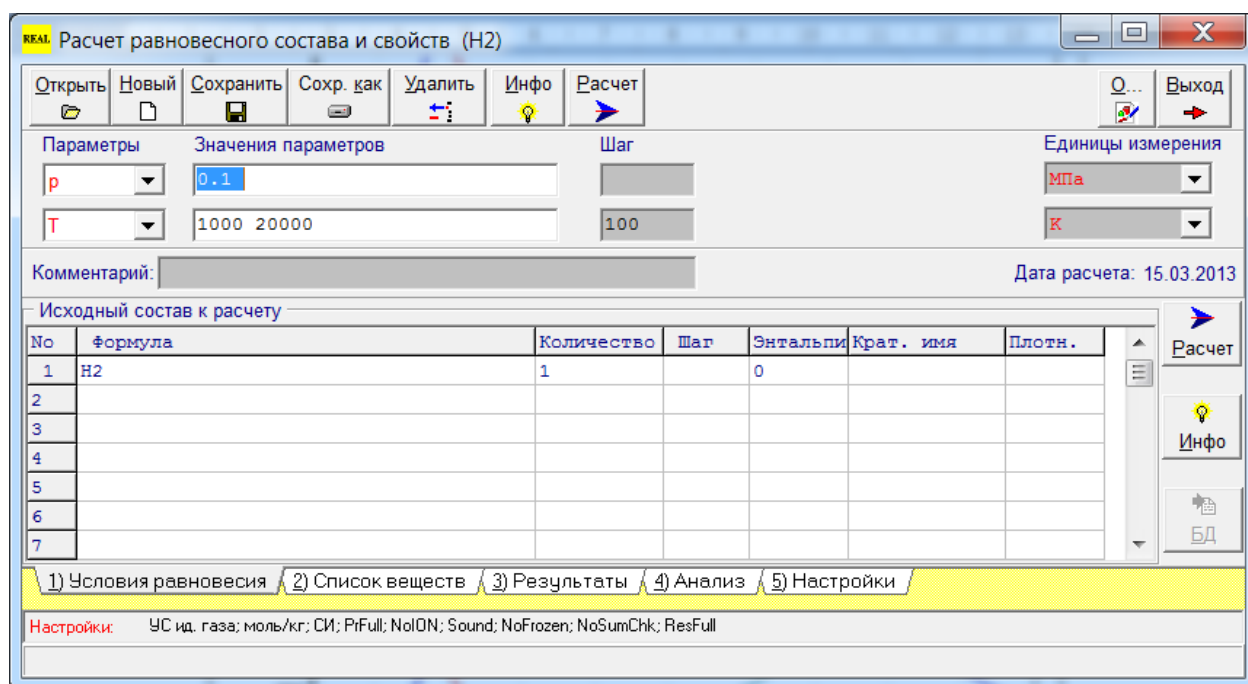


Рис. 4.6.

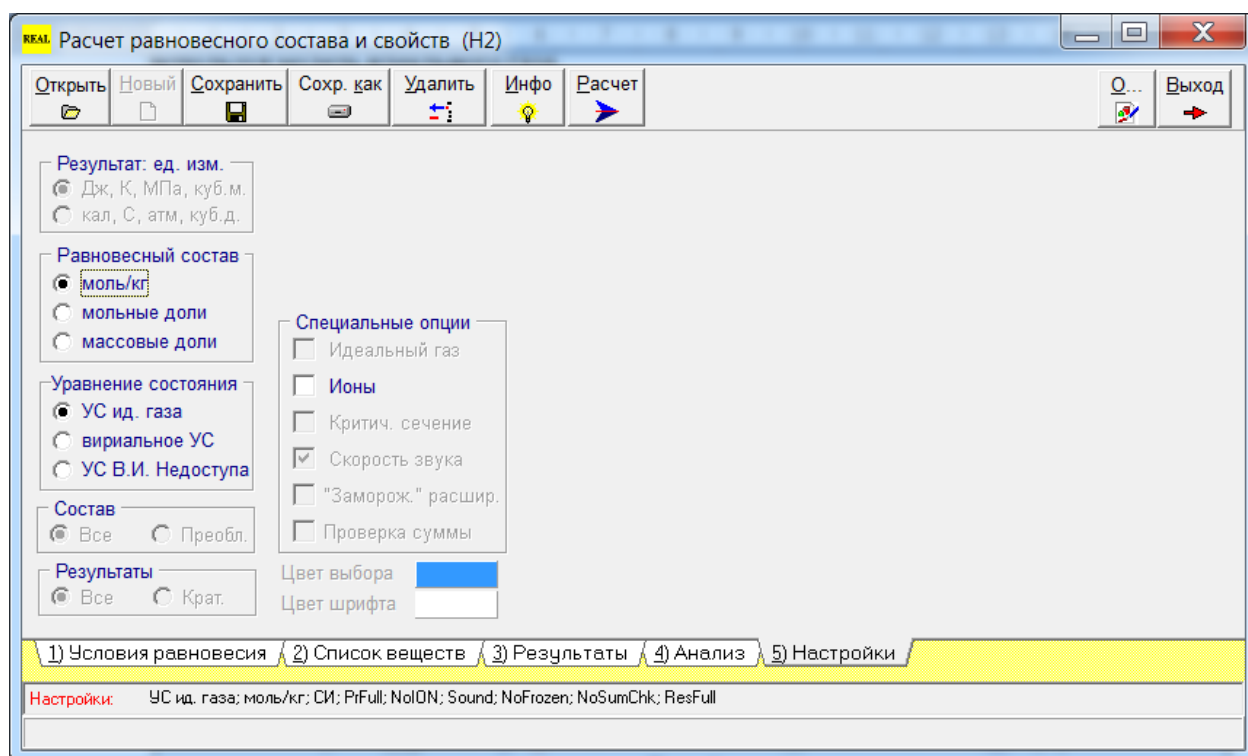


Рис. 4.7.

Для анализа результатов переходим на страничку «Анализ». Параметром в расчете была температура, поэтому выбираем в таблице «Ось Х» поле «Т, К», а в таблице «Ось Y» кликаем мышкой в колонке «Метка» перед формулами веществ, так, чтобы появился знак «*», рис. 4.8.

[Оглавление](#)

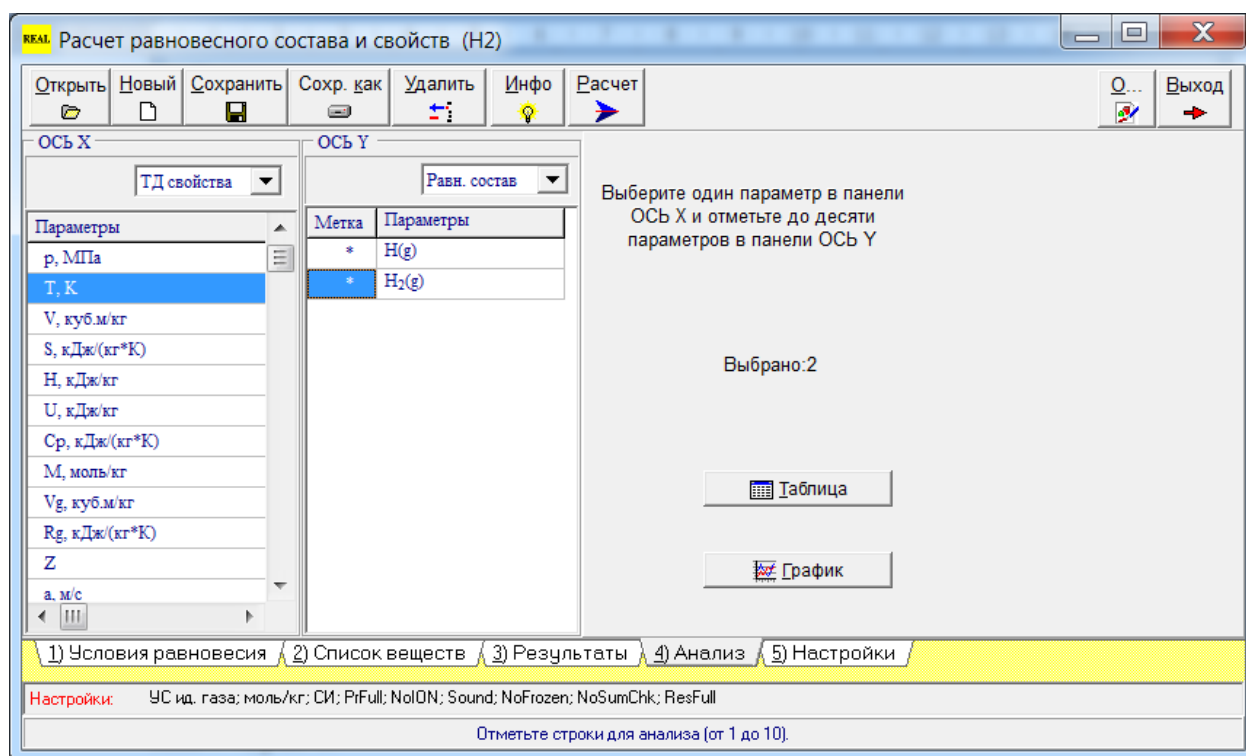


Рис. 4.8.

Далее нажимаем кнопку «График» и получаем график зависимости концентраций веществ от температуры, рис. 4.9. Метки с обозначением формул веществ можно перемещать мышкой и размещать рядом с графиками функций.

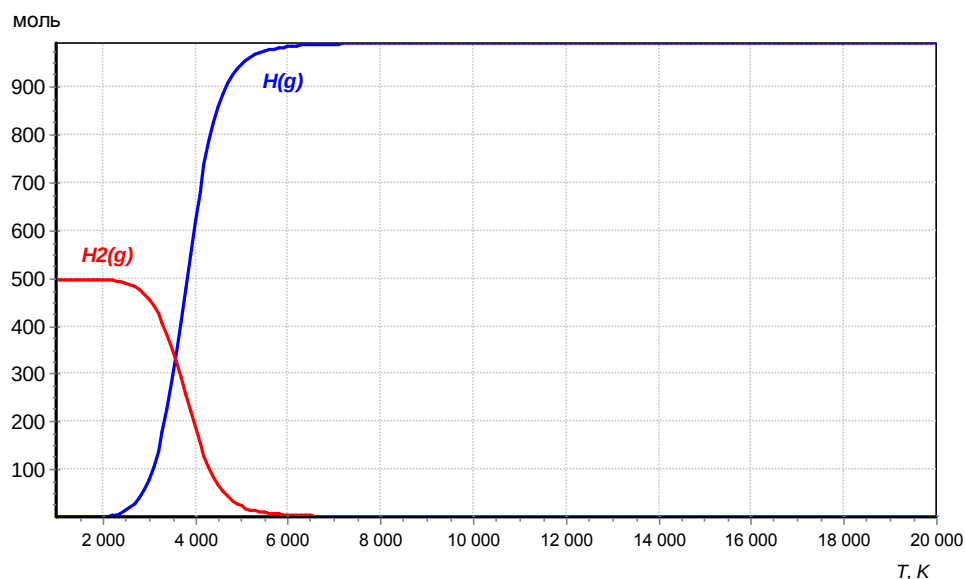


Рис. 4.9.

Для того, чтобы включить в расчет ионы газообразных веществ, в поле «Ионы» на страничке «Настройки», рис. 4.7, нужно поставить галочку и повторить расчет. Выберем для построения графика вещества $H(g)$, $H_2(g)$ и электронный газ $e(-g)$, рис. 4.10.

[Оглавление](#)

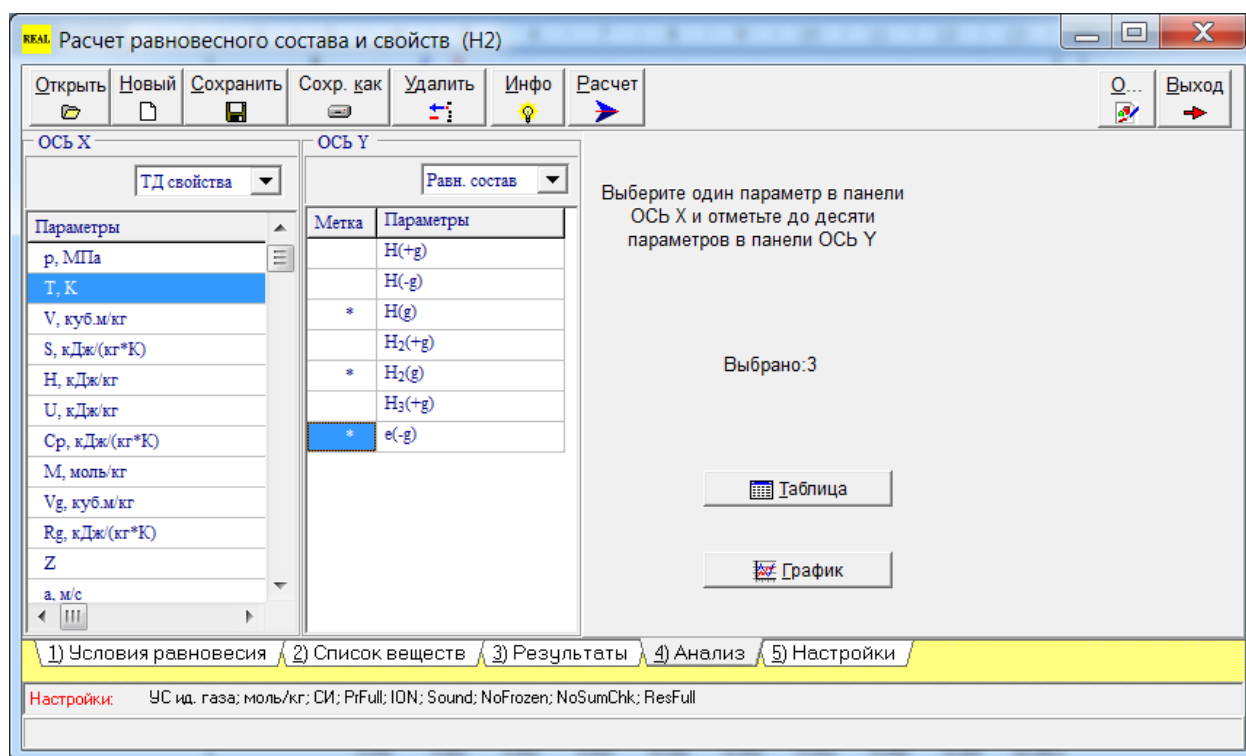


Рис. 4.10.

Графики зависимости концентраций выбранных веществ от температуры приведены на рис. 4.11.

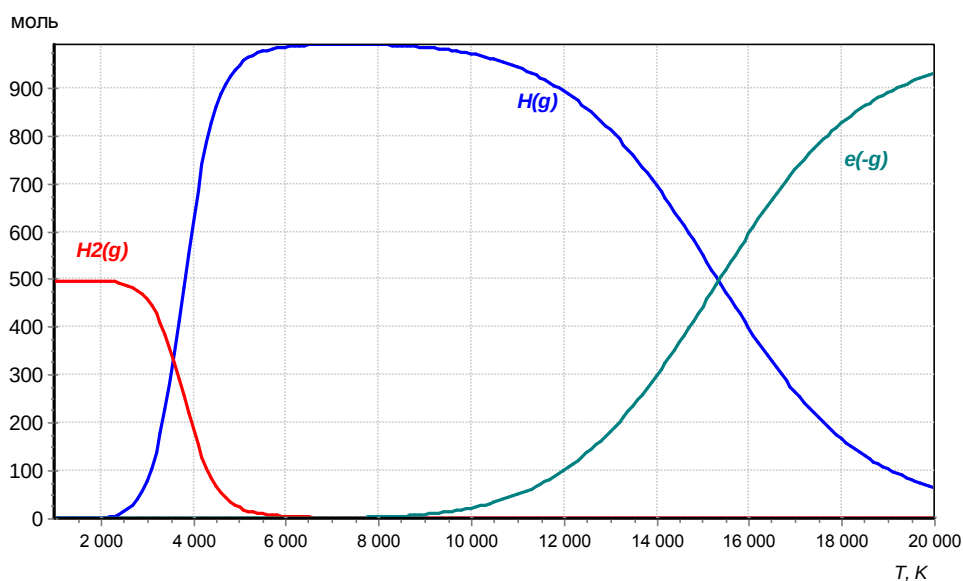


Рис. 4.11.

Задача. Построить зависимость температуры горения от массового расхода окислителя для топлива кислород-керосин при давлении 250 бар. Энтальпию образования жидкого кислорода принять равной -398.3 кДж/кг, энтальпию образования керосина ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}$) принять равной -1728 кДж/кг. При проведении расчета расход изменяется в массовых долях, принять, что масса горючего (керосин) равна 1 кг, ($p = 25$ МПа, $\text{C}_{11}\text{H}_{24} = 1$; $\text{O}_2 = 2 - 4$, шаг 0.1).

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

Решение. Задаем исходные данные в главном окне программы, см. рис. 4.12. В окне «Настройки» поле «Ионы» не отмечено, выбрано уравнение состояния идеального газа, рис. 4.7. Для проведения расчета нажимаем кнопку «Расчет».

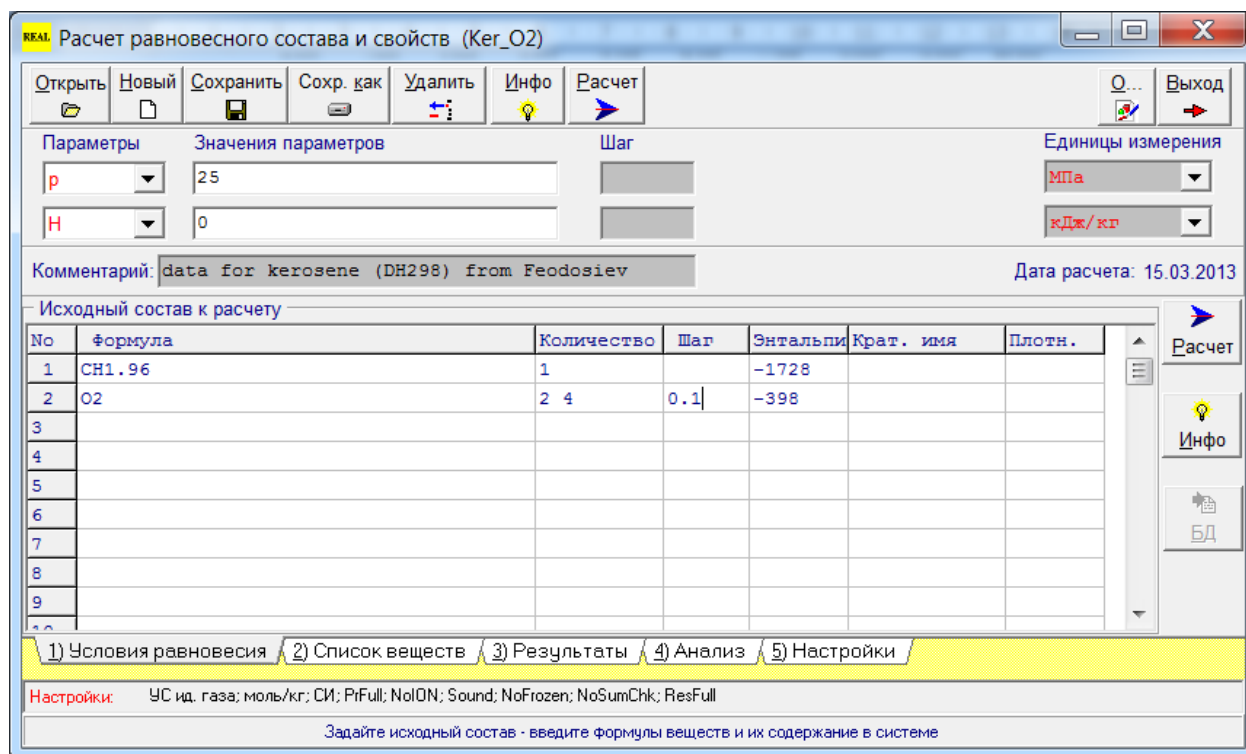


Рис. 4.12.

В окне анализа выбираем в качестве параметра в таблице «Ось-Х» поле “O2”, а в таблице «Ось-У» сначала меняем список «Равн. состав» на «ТД свойства», и выбираем в качестве функции температуру, рис. 4.13. График зависимости температуры горения от расхода кислорода приведен на рис. 4.14.

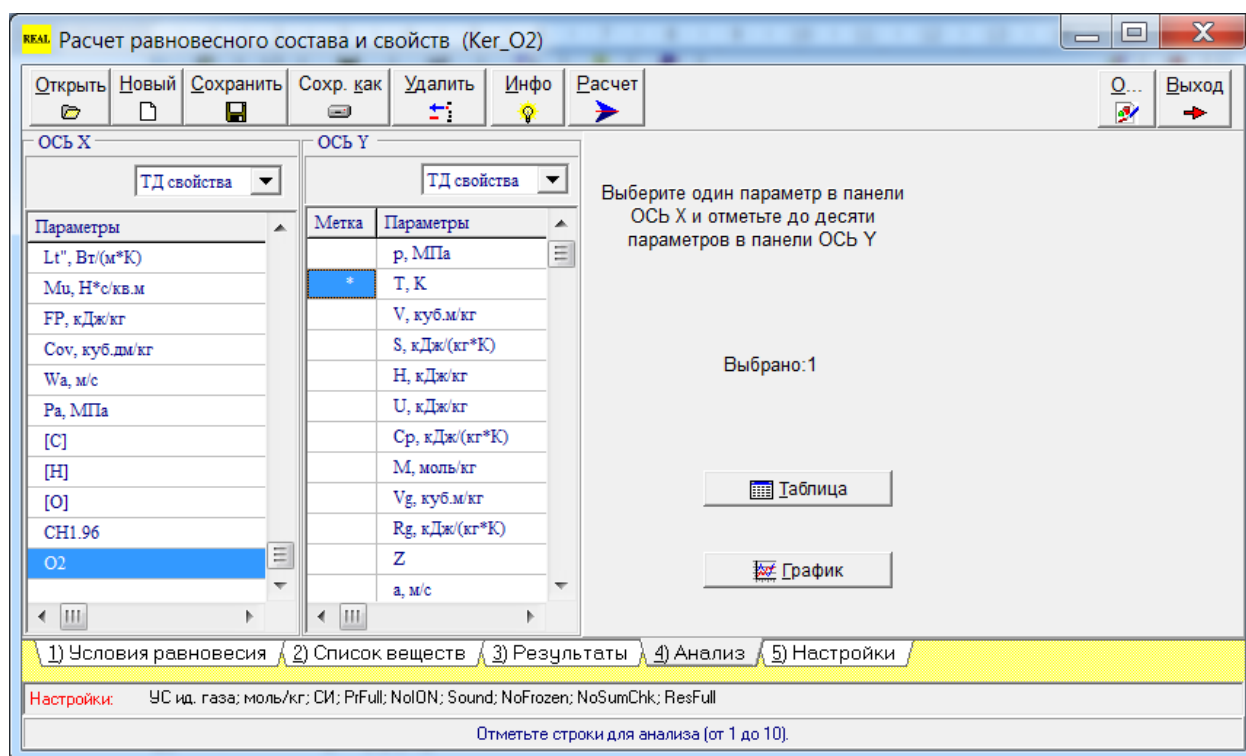


Рис. 4.13.

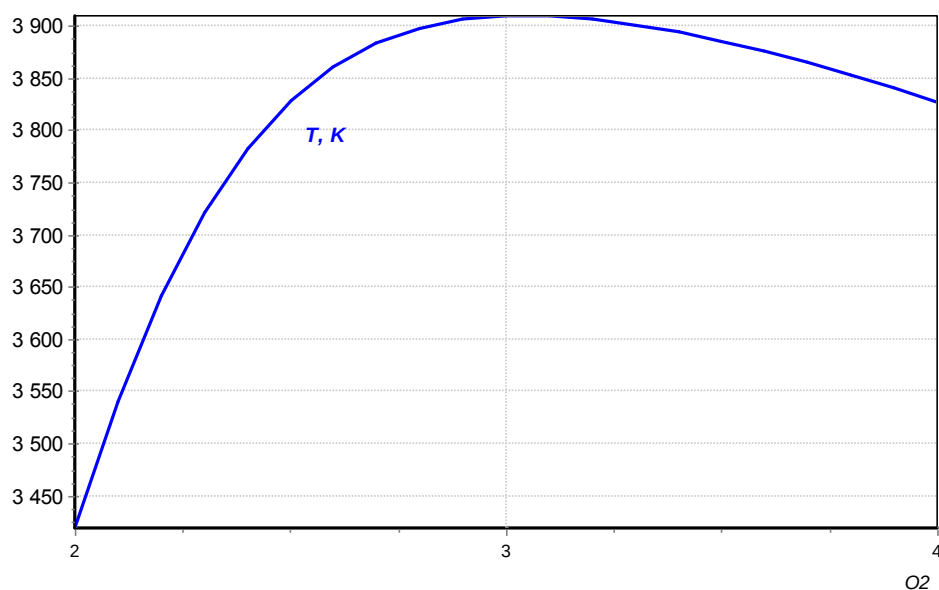


Рис. 4.14.

Задачи

1. Анализ химической реакции $\text{C}(\text{s}; \text{graphite}) + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO}_2$. Построить график зависимости равновесного состава от температуры от 1500 до 4000K при давлении 1 бар. Построить графики зависимости равновесной и замороженной теплоемкости от температуры.
2. Анализ термодинамической системы, содержащей 1 моль углерода и два моля кислорода

[Оглавление](#)

(CO₂). Построить график зависимости равновесного состава от температуры от 1500 до 4000K при давлении 1 бар. Построить графики зависимости равновесной и замороженной теплоемкости от температуры.

3. Рассчитать равновесный состав и свойства воздуха (N_{7.52}O₂) в зависимости от температуры от 300 до 5000K при давлении 1 бар. Построить графики зависимости состава, а также равновесной и замороженной теплоемкости от температуры.

4. Выполнить термодинамический расчет равновесного состава воздуха (N_{7.52}O₂) в диапазоне температур 5000-20000K с учетом ионизации газообразных веществ. Построить график зависимости состава воздуха от температуры.

5. Используя вириальное уравнение состояния, рассчитать для воздуха (N_{7.52}O₂) зависимость от давления фактора сжимаемости ($z = pV/nRT$), равновесной скорости звука (a') и показателя адиабаты при температуре 1500 K в диапазоне давлений от 1 до 3000 бар.

6. Расчет теплоты сгорания $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Для того чтобы найти теплоту сгорания при заданном давлении или объеме, необходимо выполнить один расчет, при заданной температуре (как правило, это 298 K), другим параметром является величина давления или объема, соответственно. Величина теплоты сгорания рассчитывается как разность энтальпий продуктов сгорания и реагентов при 298 K для случая заданного давления, либо как разность внутренних энергий продуктов сгорания и реагентов при 298K для случая заданного объема. Провести два расчета: с жидкой водой и без жидкой воды.

7. Провести термодинамический анализ процесса получения синтез-газа из угля (C+H₂O) при давлении 1 бар в диапазоне температур от 500 до 2000K. Синтез-газ — смесь монооксида углерода и водорода. В промышленности получают паровой конверсией метана, парциальным окислением метана, газификацией угля. В зависимости от способа получения соотношение CO:H₂ варьируется от 1:1 до 1:3. Основные области использования: получение монооксида углерода и водорода, производство метанола, оксосинтез, синтез Фишера-Тропша.

8. Рассчитать зависимость температуры горения бензина в зависимости от расхода воздуха. Принять, что свойства бензина совпадают со свойствами октана C₈H₁₈, энтальпия образования октана -2188 кДж/кг, рассмотреть диапазон соотношений от 1:1 до 1:20 по массе.

Литература

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – М.: БИНОМ, 2009. – 533 с.

[Оглавление](#)

Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем

2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4-х т./Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. 3-е изд., Т.1. Кн. 2 М.: Наука, 1978. 328 с.
3. Кириллин В.А. Техническая термодинамика / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.Е. Шейндлин. 5-е изд., — М.: Издательский дом МЭИ, 2008. — 496.
4. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.1. — СПб.: Лань, 2009.-656с.
5. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. - М.: Научный Мир, 2002.-184с.