

## РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ РАЗНОЙ ПЛОТНОСТИ\*

*Н. В. Богданова, М. А. Рыдалевская*

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Исследуются изменения равновесного состава и физико-химических свойств воздуха с повышением температуры. Для описания равновесных состояний воздушных смесей используются функции распределения, максимизирующие энтропию. Их использование позволяет избежать решения уравнений закона действующих масс, что значительно упрощает определение равновесного состава смеси. Анализируется влияние начальной плотности воздуха на температурные зависимости концентраций компонентов смеси, молярной массы и давления. Библиогр. 12 назв. Ил. 5.

*Ключевые слова:* статистическое описание воздушной смеси, функции распределения, равновесный состав высокотемпературной воздушной смеси, физико-химические свойства.

**1. Введение.** При нормальных значениях температуры и давления число молекул в одном кубическом сантиметре воздуха равно числу Лошмидта  $N_L = 2.687 \cdot 10^{19}$ . Если пренебречь присутствием в воздухе инертных газов и паров воды, то приближенно можно считать, что  $0.2N_L$  составляют молекулы  $O_2$ , а  $0.8N_L$  — молекулы  $N_2$ .

В результате уплотнения или сжатия воздуха изменится его массовая плотность  $\rho$ , общее число молекул в одном кубическом сантиметре  $n_0$  будет отличаться от  $N_L$ . При этом приближенно можно считать, что  $n_{O_2}^{(0)} = 0.2n_0$ , а  $n_{N_2}^{(0)} = 0.8n_0$ .

При нагревании воздуха его массовая плотность  $\rho$  сохраняется. Однако с повышением температуры возбуждаются колебательные степени свободы молекул, затем происходит диссоциация молекул кислорода и образуются свободные атомы  $O$ . Их появление стимулирует реакцию образования молекул  $NO$  и свободных атомов  $N$ , что, в свою очередь, способствует появлению новых молекул  $NO$  и атомов  $O$ . В этих условиях воздушную смесь можно рассматривать как пятикомпонентную смесь микрочастиц:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $O$  и  $N$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к реакции диссоциации молекул  $NO$  и оставшихся молекул  $O_2$  и  $N_2$ . Во всех рассмотренных ситуациях общее число микрочастиц  $n$  в единице объема может существенно отличаться от  $n_0$ .

Исследование равновесных состояний высокотемпературных воздушных смесей разной плотности является необходимым этапом решения многих технологических задач.

Такие исследования важны и для высокотемпературной газодинамики, так как после резкого повышения температуры и плотности за фронтом ударной волны газ переходит в состояние «нового» термодинамического равновесия.

Расчету равновесного состава высокотемпературных воздушных смесей посвящено большое число работ. Результаты таких расчетов приведены в таблицах [1–3]. В основном, они осуществляются на основе решения системы уравнений химического равновесия (УХР) [4].

\*Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ (тема НИР 6.37.206.2016).

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2017

В настоящей работе для расчета равновесных концентраций молекул  $O_2$ ,  $N_2$  и  $NO$ , атомов  $O$  и  $N$ , а также давления и средней массы микрочастиц используется статистическое описание воздушной смеси на уровне одночастичных функций распределения (газ считается идеальным).

Такой подход позволяет упростить расчет равновесного состава смеси и исследовать влияние массовой плотности газа на изменение его физико-химических свойств с повышением температуры.

**2. Статистическое описание и равновесный состав пятикомпонентной воздушной смеси.** Равновесные функции распределения в пространственно-однородной воздушной смеси с внутренними степенями свободы и химическими реакциями могут быть получены как из решения кинетических уравнений [5–7], так и из условия максимума энтропии (см., например, [8, 9]).

Если поступательная энергия описывается квазиклассически, а внутренняя считается квантованной, то эти функции могут быть записаны в виде [9]

$$f_{cvr}^{(0)} = s_{cvr} \frac{m_c^3}{h^3} \exp\left(-\frac{m_c u^2/2 + \varepsilon_{cvr}}{kT} + \gamma_1 K_{1c} + \gamma_2 K_{2c}\right), \quad (1)$$

$$r = \overline{0, r_c^*}, \quad v = \overline{0, v_c^*}, \quad c = \overline{1, 5}.$$

Здесь индексы  $c = 1$  и  $2$  соответствуют свободным атомам  $O$  и  $N$ ,  $c = 3, 4$  и  $5$  — молекулам  $O_2$ ,  $N_2$  и  $NO$ ; индексы  $v$  и  $r$  — уровням колебательной и вращательной энергии молекул;  $r_c^*$  и  $v_c^*$  — число учитываемых уровней вращательной и колебательной энергии молекул сорта  $c$ ;  $h$  и  $k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $T$  — термодинамическая температура;  $\mathbf{u}_c$  и  $m_c$  — скорость и масса микрочастицы сорта  $c$ ;  $K_{1c}$  и  $K_{2c}$  — числа входящих в её состав атомов  $O$  и  $N$ ;  $\varepsilon_{cvr}$  и  $s_{cvr}$  — внутренняя энергия молекул и соответствующий ей статистический вес (для свободных атомов, когда  $c = 1, 2$ ,  $\varepsilon_{cvr}=0$ , а  $s_{cvr}=1$ ); постоянные  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  определяются из условий сохранения атомов:

$$\sum_5^{c=1} n_c K_{1c} = \tilde{n}_1, \quad (2)$$

$$\sum_5^{c=1} n_c K_{2c} = \tilde{n}_2, \quad (3)$$

где

$$\tilde{n}_1 = 2 \cdot 0.2n_0, \quad \tilde{n}_2 = 2 \cdot 0.8n_0 \quad (4)$$

— общие числа атомов  $O$  и  $N$  в единице объема (имеются в виду как свободные атомы, так и входящие в состав молекул).

Равновесные концентрации микрочастиц  $n_c$ , согласно формулам (1), можно представить в виде

$$n_1 = \int f_1^{(0)} d\mathbf{u} = Z_1^{tr}(T)e^{\gamma_1}, \quad (5)$$

$$n_2 = \int f_2^{(0)} d\mathbf{u} = Z_2^{tr}(T)e^{\gamma_2},$$

где  $Z_1^{tr}(T) = (2\pi m_c kT/h^2)^{3/2}$  — статистическая сумма по поступательным степеням

свободы;

$$\begin{aligned}
 n_3 &= \sum_{v,r} \int f_{3vr}^{(0)} d\mathbf{u} = Z_3(T) e^{2\gamma_1}, \\
 n_4 &= \sum_{v,r} \int f_{4vr}^{(0)} d\mathbf{u} = Z_4(T) e^{2\gamma_2}, \\
 n_5 &= \sum_{v,r} \int f_{5vr}^{(0)} d\mathbf{u} = Z_5(T) e^{\gamma_1 + \gamma_2},
 \end{aligned} \tag{6}$$

где

$$Z_c(T) = Z_c^{tr}(T) Z_c^{rot}(T) Z_c^{vibr}(T) e^{d_c/kT}, \tag{7}$$

$Z_c^{rot}(T) = \sum_{r=0}^{r_c^*} s_{cr} \exp(-\varepsilon_{cr}/kT)$  – вращательная статистическая сумма (в классическом пределе  $Z_c^{rot}(T) = 0.6951T/B_c$ ,  $B_c$  – спектроскопическая константа вращения молекулы);  $Z_c^{vibr}(T) = \sum_{v=0}^{v_c^*} \exp(-\varepsilon_{cv}/kT)$  – колебательная статистическая сумма;  $d_c$  – энергия диссоциации молекулы сорта  $c$ .

Формула (7) для молекулярных статистических сумм является следствием представления их внутренней энергии в виде [9]

$$\varepsilon_{cvr} = \varepsilon_{cr} + \varepsilon_{cv} - d_c.$$

Для расчета статистических сумм в настоящей работе использовались молекулярные данные из справочника [10] и таблиц [1–3].

В результате решения системы уравнений (2), (3) можно определить параметры  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а значит, имея формулы (5) и (6), и равновесный состав пятикомпонентной воздушной смеси при любых заданных значениях числовой плотности  $n_0$  и температуры  $T$ .

**3. Расчет равновесного состава пятикомпонентных воздушных смесей разной плотности.** Если ввести обозначения  $e^{\gamma_1} = x_1$ ,  $e^{\gamma_2} = x_2$ , то концентрации микрочастиц можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 n_1 &= Z_1(T) x_1, \\
 n_2 &= Z_2(T) x_2, \\
 n_3 &= Z_3(T) x_1^2, \\
 n_4 &= Z_4(T) x_2^2, \\
 n_5 &= Z_5(T) x_1 x_2,
 \end{aligned} \tag{8}$$

а система уравнений (2), (3) примет вид

$$\begin{aligned}
 2Z_3 x_1^2 + Z_5 x_1 x_2 + Z_1 x_1 &= \tilde{n}_1, \\
 2Z_4 x_2^2 + Z_5 x_1 x_2 + Z_2 x_2 &= \tilde{n}_2.
 \end{aligned} \tag{9}$$

Система уравнений (9) была решена методом Ньютона [11] для значений  $\tilde{n}_1$  и  $\tilde{n}_2$ , соответствующих воздушным смесям, начальная числовая плотность  $n_0$  которых близка к  $n_L$  [12].

В настоящей работе тем же методом проведены вычисления значений  $x_1$ ,  $x_2$  и равновесных концентраций (8) в более широком диапазоне температур (от 250 до

15000 K) и плотностей  $n_0 = N_L \cdot 10^k$  ( $k$  от  $-6$  до  $+2$ ). Отдельные результаты этих расчетов приведены на рис. 1–3.

На этих рисунках показано изменение равновесного состава воздушных смесей разной плотности с возрастанием температуры. Кривые 1–5 соответствуют относительным значениям равновесных концентраций  $n_c/n_0$  с тем же индексом  $c$ .

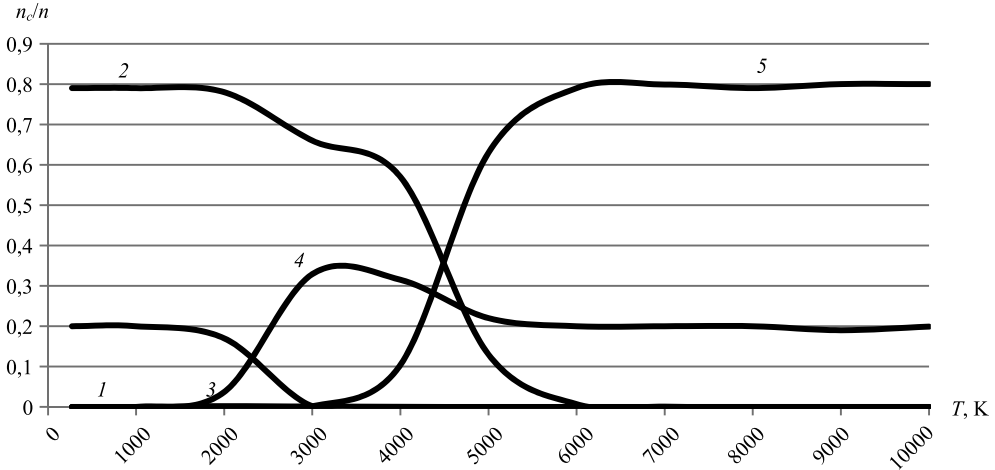


Рис. 1. Зависимость относительных равновесных концентраций компонентов воздушной смеси  $n_c/n_0$  от температуры при  $n_0 = n_L \cdot 10^{-6}$ .

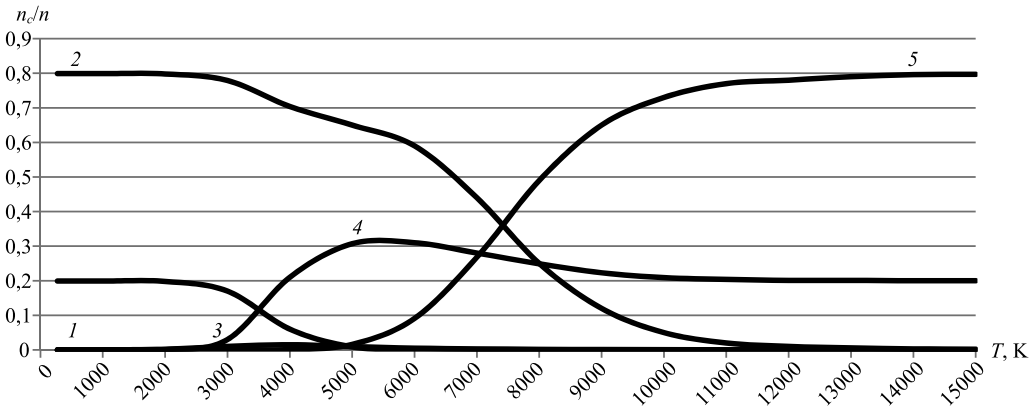


Рис. 2. Зависимость относительных равновесных концентраций компонентов воздушной смеси  $n_c/n_0$  от температуры при  $n_0 = n_L \cdot 10^{-2}$ .

Во всех рассмотренных ситуациях степень диссоциации газа возрастает с увеличением его температуры. Как видно из приведенных рисунков при сравнительно низких температурах состав газа остается неизменным и в основном состоит из молекул. Далее с повышением температуры начинают происходить химические реакции. Раньше всего начинается диссоциация молекул  $O_2$  и образование молекул  $NO$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к диссоциации молекул  $N_2$ , а затем и молекул  $NO$ . При достаточно высоких температурах доля молекул в газе уменьшается, и он состоит практически только из атомов.

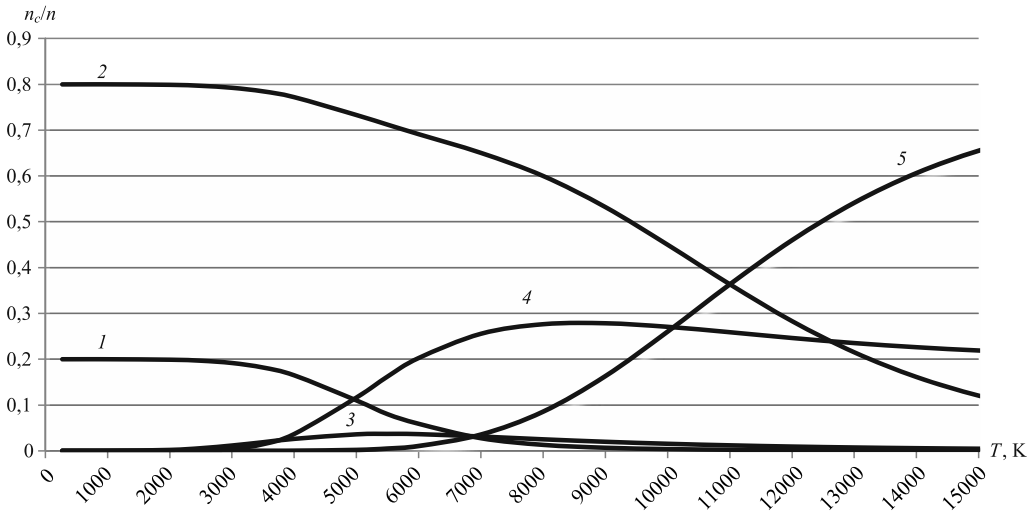


Рис. 3. Зависимость относительных равновесных концентраций компонентов воздушной смеси  $n_c/n_0$  от температуры при  $n_0 = n_L \cdot 10^0$ .

Графики меняются в зависимости от степени разреженности газа. При увеличении степени разреженности газа все физико-химические процессы происходят при значительно более низких температурах. Так, например, при  $n_0 = n_L$  в газе содержится около 10% молекул азота при температуре около 15000 К. В то же время, при  $n_0 = n_L \cdot 10^{-6}$  газ полностью диссоциирован уже при температурах порядка 7000 К.

Появление в некотором диапазоне температур заметной доли молекул  $NO$  свойственно более плотному газу. В то же время, в сильно разреженных газах количество данных частиц составляет малую долю.

**4. Влияние массовой плотности воздуха  $\rho$  (или  $n_0$ ) на изменение его физико-химических свойств с повышением температуры.** Сравнительный анализ относительных концентраций компонентов воздушных смесей, приведенных на рис. 1–3, показал, что начальная числовая плотность  $n_0$  молекул воздуха и массовая плотность  $\rho$  существенно влияет на изменение равновесного состава смеси (а значит, и на изменение плотности  $n$  общего числа атомов и молекул).

При изменении общего числа частиц  $n$  меняется средняя масса микрочастиц

$$\langle m \rangle = \frac{\rho}{n}, \quad (10)$$

которая определяет массу моля  $\mu$  в рассматриваемых условиях.

На рис. 4 приведены температурные зависимости молярной массы  $\mu$  в воздушных смесях разной плотности.

Как и следовало ожидать, значения температуры, при которых начинается уменьшение молярной массы, тем ниже, чем больше степень разреженности воздуха.

Изменение числовой плотности воздушной смеси влияет на изменение давления. Эти изменения наглядно представлены на рис. 5.

Относительное значение давления  $p/p_0 = nkT/n_0kT_0 = (n/n_0) \cdot (T/T_0)$  линейно зависит от температуры, если  $n/n_0 = \text{const}$ . При сравнительно низких и достаточно высоких температурах кривые 1–3 совпадают. В некотором диапазоне температур,

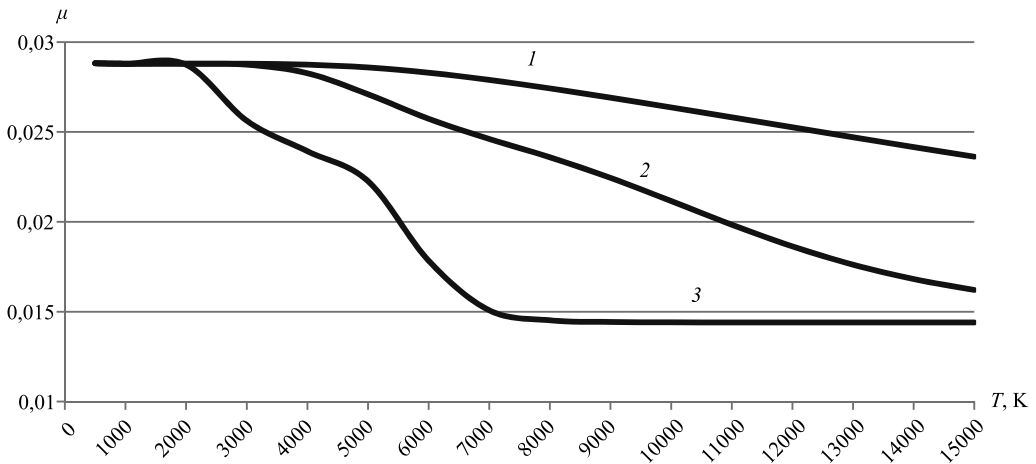


Рис. 4. Зависимость массы моля воздушных смесей от температуры. Кривая 1 соответствует  $n_0 = n_L$ , 2 —  $n_0 = n_L \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $n_0 = n_L \cdot 10^{-6}$ .

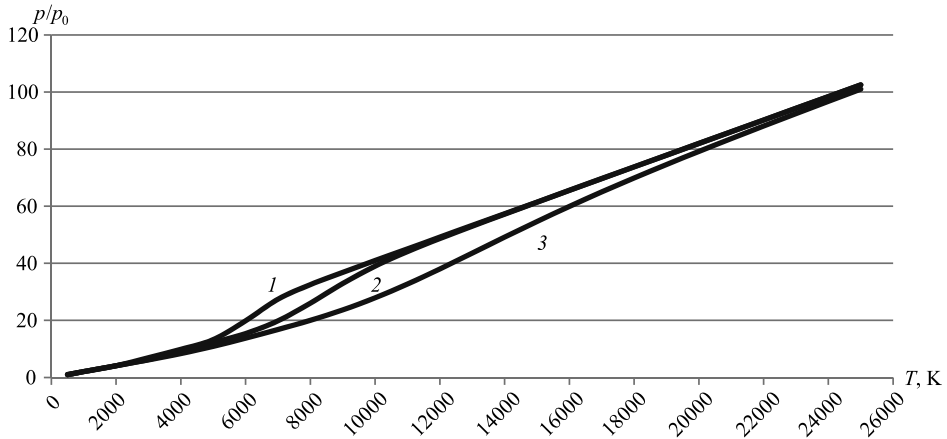


Рис. 5. Температурные зависимости относительных значений давления в воздушных смесях разной плотности. Кривая 1 соответствует  $n_0 = n_L \cdot 10^{-6}$ , 2 —  $n_0 = n_L \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $n_0 = n_L \cdot 10^{-2}$ .

когда  $n$  изменяется за счет химических реакций, но газ еще не полностью диссоциирован, нарушается линейная зависимость  $p/p_0$  от температуры. Нарушение линейной зависимости давления от температуры в более разреженном воздухе наступает и заканчивается при более низких температурах.

**5. Заключение.** В работе рассматриваются равновесные состояния пятикомпонентных газовых смесей, полученные в результате нагревания воздуха разной плотности. В процессе исследования этих состояний используются равновесные функции распределения (1). Равновесные концентрации (5) и (6) компонентов высокотемпературных смесей получаются в результате интегрирования функций (1) по пространству скоростей и суммирования по уровням внутренней энергии молекул. Входящие в выражения (5) и (6) неизвестные интенсивные параметры  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  определяются из решения уравнений сохранения атомов кислорода (2) и азота (3). Эти уравнения

записываются в виде (9) и решаются методом Ньютона для разных значений температуры и начальной плотности воздуха  $n_0 = N_L \cdot 10^k$  (при  $k$  от  $-6$  до  $+2$ ).

Описанные выше процедуры позволяют определить равновесный состав смеси при разных значениях температуры и массовой плотности  $\rho$  (или начальной плотности молекул воздуха  $n_0$ ).

В работе показано, что температура, при которой начинается изменение химического состава воздушной смеси тем ниже, чем меньше плотность воздуха. Такое же влияние оказывает плотность воздушной смеси на изменение давления и массы моля.

Следует отметить, что для получения перечисленных результатов и расчета равновесного состава воздушных смесей нам не нужно решать уравнения закона действующих масс, так как выражения (5) и (6) удовлетворяют этим уравнениям тождественно (при любых значениях  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ). В принципе, данный подход может быть применен и в более сложной ситуации, когда в воздухе присутствуют заметные концентрации инертных газов и паров воды, а также необходимо учитывать ионизацию его компонентов.

## Литература

1. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Самуйлов Е. В. и др. Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 6000 до 12000 К и давлений от 0,001 до 1000 атм). М.: Изд-во АН СССР, 1957. 302 с.
2. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Плешанов А. С. и др. Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 12000 до 20000 К и давлений от 0,01 до 100 атм). М.: Изд-во АН СССР, 1959. 230 с.
3. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Плешанов А. С. и др. Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 200 до 6000 К и давлений от 0,00001 до 100 атм). М.: ВЦ СССР, 1962. 268 с.
4. Крайко А. Н., Макаров В. Е. Явные аналитические формулы, определяющие равновесный состав и термодинамические функции воздуха для температур от 200 до 20000 К // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34, № 2. С. 208–219.
5. Валландер С. В., Егорова И. А., Рыдалевская М. А. Статистическое распределение Больцмана как решение кинетических уравнений для смеси газов с внутренними степенями свободы и химическими реакциями // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 1. 1964. Вып. 7. С. 155–161.
6. Валландер С. В., Нагнибеда Е. А., Рыдалевская М. А. Некоторые вопросы кинетической теории химически реагирующей смеси газов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 280 с.
7. Erti A., Giovangigli V. The kinetic chemical equilibrium regime // Physica A. 1998. Vol. 260, issues 1–2. P. 49–72. DOI: 10.1016/S0378-4371(98)00303-3.
8. Валландер С. В., Рыдалевская М. А. Равновесное статистическое распределение в химически реагирующей смеси газов // Избр. проблемы прикладной механики. М.: Изд-во АН СССР, 1974. С. 201–213.
9. Рыдалевская М. А. Статистические и кинетические модели в физико-химической газодинамике. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2003. 248 с.
10. Хьюбер К. П., Герцберг Р. Константы двухатомных молекул: в 2-х ч. М.: Мир, 1984. Ч. I. 407 с.; ч. II. 366 с.
11. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычисления: в 2-х т. М.: ГИФМЛ, 1959. Т. 2. 620 с.
12. Рыдалевская М. А., Морозов А. А. Равновесный состав и скорость звука реагирующих газовых смесей // Вестн. С.-Петербур. ун-та. Сер. 1. 2012. Вып. 2. С. 122–130.

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2016 г.; рекомендована в печать 22 декабря 2016 г.

## Сведения об авторах

Богданова Наталья Владимировна — аспирант; nata-mini@mail.ru

Рыдалевская Мария Александровна — доктор физико-математических наук, профессор; rydalevska@rambler.ru

# EQUILIBRIUM COMPOSITION AND PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HIGH-TEMPERATURE AIR MIXTURES WITH DIVERSE DENSITIES

Natalia V. Bogdanova, Maria A. Rydalevskaya

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7–9, St. Petersburg, 199034, Russian Federation; nata-mini@mail.ru, rydalevska@rambler.ru

The equilibrium composition and physical and chemical characteristics changes of the air are investigated when his temperature increase. The distribution functions which correspond to entropy maximum are used for a description of equilibrium states of the air mixtures. It allows us to avoid the solution of a mass action law equations. Therefore, the determination of the equilibrium mixture composition is simplified. The influence of initial air density on the dependencies of the mixture components concentrations, the mole mass and the pressure on the temperature is analyzed. Refs 12. Figs 5.

**Keywords:** statistical description of air mixture, distribution functions, equilibrium composition of high temperature air mixture, physical and chemical characteristics.

## References

1. Predvoditelev A. S., Stupochenko E. V., Samuilov E. V. et al., *Tables of thermodynamic air functions (for temperature from 6000 to 12000 K and pressure on 0,001 to 1000 atm)* (Izdatel'stvo AN SSSR, 1957, 302 p.) [in Russian].
2. Predvoditelev A. S., Stupochenko E. V., Pleshanov A. S. et al., *Tables of thermodynamic air functions (for temperature from 12000 to 20000 K and pressure on 0,01 to 100 atm)* (Izdatel'stvo AN SSSR, 1957, 230 p.) [in Russian].
3. Predvoditelev A. S., Stupochenko E. V., Pleshanov A. S. et al., *Tables of thermodynamic air functions (for temperature from 200 to 6000 K and pressure on 0,00001 to 100 atm)* (Izdatel'stvo AN SSSR, 1962, 268 p.) [in Russian].
4. Kraiko A. N., Makarov V. E., "Explicit analytic formulas defining the equilibrium composition and thermodynamic functions of air for temperatures from 200 to 20000 K", *Thermophysical Properties of Materials* **34**(2), 202–213 (1996) [in Russian].
5. Vallander S. V., Egorova I. A., Rydalevskaya M. A., "Statistical Boltzmann distribution of the solution of the kinetic equations for a mixture of gas with internal degrees of freedom and chemical reactions", *Vestn. Leningr. Univ. Series I Issue 7*, 155–161 (1964) [in Russian].
6. Vallander S. V., Nagnibeda E. A., Rydalevskaya M. A., *Some questions of the kinetic theory of chemically reacting gas mixtures* (Izdatel'stvo Leningr. Univ., 1977, 280 p.) [in Russian].
7. Ern A., Giovangigli V., "The kinetic chemical equilibrium regime", *Physica A* **260**, issues 1–2, 49–72 (1998) DOI: 10.1016/S0378-4371(98)00303-3.
8. Vallander S. V., Rydalevskaya M. A., "Equilibrium statistical distribution of chemically reacting gas mixtures", *Collected works. Izbrannii problemy mekhaniki*, 201–213 (Izdatel'stvo AN SSSR, 1974) [in Russian].
9. Rydalevskaya M. A., *Statistical and kinetic models in the physical and chemical gas dynamics* (Izdatel'stvo St. Petersburg Univ., St. Petersburg, 2003. 248 p.) [in Russian].
10. Huber K. P., Herzberg G., *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979).
11. Berezin I. S., Zidkov N. P., *Calculation methods* **2** (GIFML, Moscow, 1959. 620 p.) [in Russian].
12. Rydalevskaya M. A., Morozov A. A., "Equilibrium composition and sound velocity of the reacting gas mixtures", *Vestn. St. Petersburg Univ. Series 1. Mathematics. Mechanics. Astronomy* issue 2, 122–130 (2012) [in Russian].

**Для цитирования:** Богданова Н.В., Рыдалевская М.А. Равновесный состав и физико-химические свойства высокотемпературных воздушных смесей разной плотности // Вестник СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия. 2017. Т.4(62). Вып. 2. С. 273–280. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2017.211

**For citation:** Bogdanova N. V., Rydalevskaya M. A. Equilibrium composition and physical and chemical characteristics of high-temperature air mixtures with diverse densities. *Vestnik SPbSU. Mathematics. Mechanics. Astronomy*, 2017, vol. 4(62), issue 2, pp. 273–280. DOI: 10.21638/11701/spbu01.2017.211