

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ
ТОМ I

МОСКВА 1971

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Справочник в пяти томах

Подготовлен под научным руководством
академика В. П. Глушко

МОСКВА 1971

Под редакцией
академика *В. П. Глушко* (ответственный редактор),
В. Е. Алемасова (зам. ответственного редактора),
А. П. Ваничева, С. Д. Гришина, В. А. Ильинского, А. Ф. Дрегалина,
А. П. Тишина, Н. В. Илларионова

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к Справочнику	9
Предисловие к I тому	16
Основные принятые обозначения	17

Часть I. Сведения о топливе

<i>Глава I.</i> Химический состав и плотность	19
§ 1. Условная химическая формула топлива	19
§ 2. Состав компонента	19
§ 3. Параметры двух- и многокомпонентного топлива	19
§ 4. Плотность	21
<i>Глава II.</i> Энтальпия	21
§ 1. Система начала отсчета	21
§ 2. Энтальпия компонентов топлива	22
§ 3. Энтальпия топлива	22

Часть II. Идеальные системы продуктов сгорания

<i>Глава III.</i> Основные определения	23
§ 1. Уравнение состояния	23
§ 2. Идеальные процессы	25
§ 3. Система уравнений равновесия при $p, T = \text{const}$	26
<i>Глава IV.</i> Методы расчета равновесного состава	28
§ 1. Частные методы	29
§ 2. Метод ступенчатого расчета равновесия	30
§ 3. Общие методы, использующие константы равновесия	31
§ 4. Общие методы, основанные на минимизации свободной энергии	35
§ 5. Методы численного интегрирования	38
<i>Глава V.</i> Принятый метод расчета равновесного состава	40
§ 1. Форма записи	40
§ 2. Алгоритм решения	43
§ 3. Сходимость решения	43
§ 4. Испытания метода в массовых расчетах	44
<i>Глава VI.</i> Равновесный состав продуктов сгорания при заданных p и T или p и T	45
§ 1. Гомогенная смесь	45
§ 2. Гетерогенная смесь	47
§ 3. Частные производные равновесного состава	48
§ 4. Последовательность расчета	51
§ 5. Характеристики равновесного состава	51
<i>Глава VII.</i> Термодинамические свойства продуктов сгорания	52
§ 1. Термодинамические функции	52
§ 2. Термические коэффициенты	52
§ 3. Теплоемкости	53
§ 4. Скорость звука	54
<i>Глава VIII.</i> Свойства переноса газовой фазы продуктов сгорания	55
§ 1. Предварительные сведения	55
§ 2. Коэффициент вязкости	59
§ 3. Коэффициент теплопроводности	62
§ 4. Межмолекулярное взаимодействие. Модельные потенциалы	67
§ 5. Межмолекулярное взаимодействие. Методы определения потенциальных параметров	69
§ 6. Принятые значения потенциальных параметров	75
§ 7. Роль свойств переноса в исследовании некоторых процессов тепло- и массообмена	77

Глава IX. Характеристики процесса горения	80
§ 1. Горение при $p = \text{const}$	82
§ 2. Горение при $v = \text{const}$	82
§ 3. Горение в неизобарной цилиндрической камере сгорания	83
Глава X. Характеристики процесса расширения	84
§ 1. Равновесное расширение	85
§ 2. Замороженное расширение	89
§ 3. Расширение с внезапным замораживанием	90
§ 4. Определение основных характеристик процесса	90
Глава XI. Экстраполяция и интерполяция термодинамических свойств	91
§ 1. Методы экстраполяции и интерполяции	91
§ 2. Определение частных производных при постоянном химическом составе топлива	91
§ 3. Экстраполяция основных параметров в характерных сечениях камеры	95
§ 4. Экстраполяция по химическому составу топлива	96
Глава XII. Программы расчета на ЭВМ	99
§ 1. Некоторые принципы построения программ	99
§ 2. Аналитическое представление табличных данных	100
§ 3. Общая характеристика программы для ЭВМ БЭСМ-6	103
§ 4. Программа ввода и обработки исходных данных	104
§ 5. Программа расчета равновесного состава и термодинамических свойств	108
§ 6. Программа расчета коэффициентов переноса η , λ_1 , λ	109
§ 7. Программы расчета процессов горения и расширения	110
§ 8. Программа вывода на печатающее устройство	115
§ 9. Программа общего управления	117

Часть III. Представление результатов расчета идеальных систем продуктов сгорания

Глава XIII. Описание таблиц и графиков	119
§ 1. Описание таблиц	119
§ 2. Получение дополнительной информации в «опорных» точках	122
§ 3. Получение дополнительной информации в произвольных точках	123
§ 4. Возможность аппроксимации табличных данных	127
§ 5. Приближенное определение параметров неизобарной цилиндрической камеры сгорания	130
§ 6. Описание графиков	134
Глава XIV. Точность результатов расчета	136
§ 1. Влияние погрешностей в исходных данных о топливе	136
§ 2. Влияние погрешностей в термодинамических свойствах индивидуальных веществ	136
§ 3. Погрешности свойств переноса компонентов продуктов сгорания	137
§ 4. Погрешности свойств переноса продуктов сгорания	138
Глава XV. Точность экстраполированных и интерполированных параметров	138
§ 1. Интерполяция термодинамических характеристик	140
§ 2. Экстраполяция термодинамических характеристик	141
§ 3. Экстраполяция и интерполяция по химическому составу компонентов топлива	144
§ 4. Некоторые рекомендации	147

Часть IV. Особенности реальных систем продуктов сгорания

Глава XVI. Связь между реальными и идеальными характеристиками	151
§ 1. Потери удельного импульса	151
§ 2. Коэффициенты потерь	154
Глава XVII. Влияние межмолекулярных взаимодействий	155
§ 1. Предварительные сведения	155
§ 2. Основные соотношения	159
§ 3. Основные результаты расчетов	162
§ 4. Выводы	169
Глава XVIII. Особенности однофазного течения в сопле	169
§ 1. Предварительные сведения	170
§ 2. Потери удельного импульса на рассеяние	173
§ 3. Потери удельного импульса на трение	175
§ 4. Потери удельного импульса, обусловленные химической неравновесностью	179
§ 5. Потери удельного импульса, обусловленные энергетической неравновесностью	187
§ 6. Коэффициент расхода	188
§ 7. Изменение тяги при неавтономном режиме течения	188
Глава XIX. Особенности течения двухфазных продуктов в сопле	190
§ 1. Характеристики продуктов сгорания металлосодержащих топлив	190
§ 2. Термодинамическая оценка максимально возможных потерь удельного импульса	193
§ 3. Неравновесное расширение двухфазного потока в сопле при $z = \text{const}$	195
§ 4. Коагуляция частиц конденсата в сопле	200

§ 5. Некоторые особенности взаимодействия частиц с газом и между собой при движении в сопле	204
§ 6. Неравновесность процесса кристаллизации конденсата в сопле	210
§ 7. Неравновесность процесса конденсации в сопле	213
Глава XX. Другие особенности реальных систем	220
§ 1. Оценка потерь удельного импульса вследствие неоднородности состава и параметров	220
§ 2. Оценка потерь удельного импульса вследствие неполного горения	222
§ 3. Оценка потерь удельного импульса вследствие неадиабатности процессов	225

Приложения

Приложение I. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств газообразных веществ	232
Приложение II. Коэффициенты аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств конденсированных веществ	239
Приложение III. Максимальные погрешности аппроксимации термодинамических свойств газообразных веществ	241
Приложение IV. Максимальные погрешности аппроксимации термодинамических свойств конденсированных веществ	244
Приложение V. Графики погрешностей аппроксимации термодинамических свойств некоторых индивидуальных веществ	245
Приложение VI. Список принятых сокращений и наименований журналов и серийных изданий	247
Список литературы	250

ПРЕДИСЛОВИЕ К СПРАВОЧНИКУ

В науке и технике сегодня и в обозримом будущем значительное место принадлежит исследованию и практическому применению процессов, протекающих при высокой температуре и сопровождающихся физико-химическими превращениями рабочих веществ. В качестве последних используются чаще всего продукты сгорания высокоэнергетических химических топлив. Применение более активных, чем воздух, окислителей (кислород и богатые им соединения, фтор и др.), а также высококалорийных горючих (водород и его соединения, металлосодержащие вещества и др.) обуславливает высокую температуру продуктов сгорания, их термическую диссоциацию и ионизацию. Таким образом, продукты сгорания высокоэнергетических топлив представляют собой высокотемпературные многокомпонентные химически реагирующие смеси. Определение состава и свойств таких смесей, а также параметров процессов, осуществляемых с ними, составляет одну из важнейших задач современной термодинамики и теплофизики. Расчетно-теоретический путь получения этих сведений является пока основным.

Необходимой базой для расчета состава и свойств высокотемпературных смесей является информация о термических константах и термодинамических свойствах индивидуальных веществ, входящих в состав топлива и продуктов сгорания. Сложная и трудоемкая теоретическая и экспериментальная работа по получению широкой и надежной информации такого рода проводится в системе Академии Наук СССР, начиная с пятидесятых годов. Ее результатами являются фундаментальные справочные издания. Информация о термических свойствах компонентов топлива и продуктов сгорания в исходном (стандартном) состоянии обеспечивается Справочником «Термические константы веществ» [417], выпуск ко-

торого начат в 1965 году и ныне продолжается. Сведения о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком диапазоне температур были представлены в 1956 году трехтомным Справочником «Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания» [421], а в 1962 — вторым, полностью переработанным и расширенным изданием этого Справочника под названием «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» [419]. Готовится третье издание, существенно расширенное и заново переработанное.

Справочники «Термические константы веществ» и «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» являются согласованными, дополняющими друг друга изданиями. Справочник «Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания», содержащий свойства систем продуктов сгорания различных известных высокоэнергетических топлив, призван логически завершить комплекс трех взаимно согласованных и органически связанных справочников. Его основное назначение — обеспечить науку и промышленность данными, необходимыми для исследования высокотемпературных процессов и для проектирования установок и аппаратов, использующих в качестве рабочих тел сложные смеси продуктов сгорания. Значительное место среди установок подобного рода занимают тепловые двигатели различных схем. Справочник найдет применение в научно-исследовательских и проектных работах институтов, конструкторских бюро, предприятий и высших учебных заведений, а также при подготовке специалистов по термодинамике, теплофизике, химическому и энергетическому машиностроению, двигателестроению.

Решение о подготовке настоящего Справочника принято Академией наук СССР 14 августа 1968 г. Для выполнения этого решения при

ВИНИТИ АН СССР был создан Редакционный Совет под председательством академика В. П. Глушко. Совет определил содержание и форму Справочника и систему организации работы по его подготовке.

Нужно отметить, что при этом Редакционному Совету пришлось преодолеть значительные трудности в связи с отсутствием в отечественной и зарубежной практике прообраза создаваемого Справочника. В справочной литературе более или менее полно представлены материалы по свойствам индивидуальных газов и некоторых их смесей. Так, например, обширные сведения по воздуху представлены в известных работах А. С. Предводителя, Е. В. Ступоченко, Е. В. Самуйлова и др. [336—339], А. А. Вассермана и др. [92], водяному пару и углекислому газу — в работах М. П. Вукаловича и сотрудников [115, 120], [130], другим газам — в работе Н. Б. Варгафтика [82] и других отечественных и зарубежных работах [127, 163, 750].

В то же время практически отсутствуют справочные данные по продуктам сгорания большинства современных и перспективных топлив. Немногочисленные опубликованные работы посвящены продуктам сгорания некоторых горючих (бензин, керосин, природный газ) с воздухом или кислородом. Таковы работы С. Л. Ривкина [346, 347], Н. В. Дубовкина [176], В. Н. Лапшова и др. [284], И. Н. Карпа и др. [222], Л. К. Гаркуши, Г. М. Щеголева [136], Пирсона и Феллинджера [904]. Еще меньше данных опубликовано по продуктам сгорания высокоэнергетических топлив. Имеющиеся работы, например, [890, 988], носят фрагментарный характер и по перечню рассчитанных свойств, и по диапазону определяющих параметров.

Подобное положение исключило возможность составления компилятивного Справочника и поставило задачу создать его на основе оригинальных разработок.

СОДЕРЖАНИЕ И СТРУКТУРА СПРАВОЧНИКА

Перечень топлив

В Справочнике приводится информация о продуктах сгорания высокоэнергетических топлив, нашедших применение в различных отраслях теплоэнергетики, химии, двигателестроения или ожидающих этого применения. Подобные топлива образованы обычно активными окислителями и высококалорийными горючими. В Справочнике рассмотрены двух- и трехкомпонентные топливные композиции, при этом отдельные компоненты могут представлять собой индивидуальные вещества или их смеси. Фазовое состояние компонентов преимущественно жидкое, но возможно также газовое и твердое.

Среди активных окислителей рассматриваются кислород и фтор, их смеси, а также богатые кислородом и фтором соединения. Среди высококалорийных горючих преимущественное место занимают соединения, богатые водородом, а также металлсодержащие горючие.

В Справочнике приводятся и сведения о продуктах сгорания некоторых горючих с воздухом, а также — о продуктах разложения некоторых соединений, используемых в качестве унитарных топлив.

Конкретный перечень топливных композиций и распределение их по томам Справочника приведены в таблице 1 (см. раздел «Расположение материала»).

Модели свойств и процессов

Наибольшей общностью обладают свойства **идеальных систем продуктов сгорания** — смесей, подчиняющихся уравнению состояния идеального газа и находящихся в химическом и фазовом равновесии, а также **характеристики идеальных процессов**, осуществляемых с такими рабочими телами.

Развернутые определения этих понятий даются в гл. III. Предварительно необходимо отметить, что продукты сгорания в камере сгорания рассматриваются как равновесная смесь, полученная после завершения неравновесного и необратимого процесса горения. Полагается, что этот процесс проведен полно, адиабатно и изобарно. Если за процессом горения следует процесс расширения, то конечные параметры горения являются исходными для расширения. Давление торможения на входе в сопло p_{co} есть давление, при котором осуществлен идеальный процесс горения.

Идеальный процесс расширения рассматривается как непрерывная цепь равновесных состояний рабочего тела от начальных условий на входе в сопло до его выходного сечения. Условия проведения идеального расширения: изоэнтропийность, однородность состава и параметров по поперечному сечению, одномерность потока.

Достоверность идеальных свойств и характеристик в большинстве случаев велика. Отличия действительных величин от идеальных носят характер малых отклонений, определяе-

мых особенностями конкретных объектов, например, их геометрией, способом организации процессов и т. п.

В связи с этим наиболее обоснованным и рациональным представляется определение идеальных свойств и характеристик продуктов сгорания и их компактное представление в Справочнике. Для оценки действительных характеристик должна производиться коррекция идеальных величин с учетом конкретных особенностей той или иной системы или процесса. Методы такой коррекции, а в некоторых случаях и величины поправок приводятся в Справочнике.

Такой путь использования данных обеспечивает Справочнику наиболее широкого потребителя, сохраняя приемлемую компактность справочного руководства.

Перечень свойств

Определение перечня свойств и характеристик, представляемых в Справочнике, производилось с учетом потребностей в них при расчете и исследовании наиболее распространенных процессов горения и расширения (сжигания) и сопутствующих им процессов тепло-массообмена. Признано необходимым приводить равновесный состав продуктов сгорания, их термодинамические и теплофизические свойства (энтальпия, энтропия, теплоемкости, скорость звука, коэффициенты вязкости и теплопроводности), характеристики процессов (температура, давление, скорость потока, удельный импульс, удельная и относительная площадь канала и др.).

Большинство упомянутых свойств и характеристик являются равновесными, т. е. соответствуют равновесному составу и равновесному протеканию процессов. Некоторые характеристики приводятся и для «замороженных» процессов, т. е. процессов с неизменным составом рабочего тела.

Чтобы обеспечить возможность экстраполяции и интерполяции расчетных данных, приводятся некоторые частные производные — коэффициенты экстраполяционных и интерполяционных формул. Возможность использования различных дифференциальных термодинамических соотношений обеспечивается приводимыми термическими коэффициентами.

Многие дополнительные сведения о продуктах сгорания могут быть получены из представленных величин с помощью простых вычислений. В Справочнике подобные сведения не приводятся, чтобы не увеличивать чрезмерно его объема.

Подробное описание приводимых свойств и возможностей их использования содержится в гл. XIII. Как следует из анализа опубликован-

ных отечественных и зарубежных работ, принятый в Справочнике перечень рассчитываемых свойств и характеристик является наиболее полным.

Исходные данные для расчетов

Данными, необходимыми для расчетного определения перечисленных выше свойств и характеристик, являются: химический состав и энтальпия компонентов топлива; термодинамические свойства индивидуальных веществ в широком диапазоне температур; параметры модельных потенциалов для индивидуальных веществ в том же диапазоне температур.

Основными источниками, откуда заимствовались большая часть этих сведений, являются Справочники «Термические константы веществ» [417] и «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» [419]. Использовались также дополнения и уточнения, полученные авторами Справочника [419] при подготовке его третьего издания.

Часть исходных данных по составу и энтальпии компонентов, а также данные по параметрам модельных потенциалов принимались авторами настоящего Справочника на основе анализа сведений, опубликованных в отечественной и зарубежной литературе. Обоснование принятых значений и ссылки на литературные источники приводятся в выпусках Справочника, посвященных расчету конкретных топливных композиций.

Диапазон изменения определяющих параметров

Для каждой топливной композиции (окислитель + горючее) свойства продуктов сгорания зависят от соотношения между окислителем и горючим и условий проведения процессов горения и расширения. Соотношение между окислителем и горючим в большинстве случаев принято характеризовать коэффициентом избытка окислителя $\alpha_{ок}$, а условия проведения процессов (при выбранной модели процессов) — давлением на входе в сопло $p_{со}$ и степенью расширения $\varepsilon = \frac{p_{со}}{p_a}$. Диапазон изменения $\alpha_{ок}$, $p_{со}$ и ε определяет поле изменения рассчитываемых характеристик.

Значения определяющих параметров выбирались в таком диапазоне, в котором можно ожидать, что протекание реальных процессов будет близким к равновесному. Современный уровень знаний о кинетике явлений не позволяет строго назначить границы диапазонов, различные для различных топлив. Представилось целесообразным лишь исключить из рассмотрения области низких температур, как

области, в которых можно ожидать существенного отклонения от равновесности. Этим обусловлено исключение больших и малых значений $\alpha_{ок}$. В остальном диапазон изменения определяющих параметров обусловлен потребностями сегодняшней и перспективной практики.

Шаг изменения того или иного параметра в принятой серии его значений определялся, главным образом, требованиями обеспечить необходимую точность экстраполяции и интерполяции.

В итоге, ряд значений $\alpha_{ок}$ для различных топлив был принят не одинаковым, значения же $p_{со}$ и ϵ в большинстве случаев выбирались из следующих рядов величин:

$p_{со} \text{ МН/м}^2$ 0,1 0,2 0,5 1 2 5 10 15 25 50
 ϵ 5 10 20 30 50 100 200 300 500
 1000 2000 3000 5000.

В отдельных случаях допускались отступления от этой сетки.

Выбранный диапазон изменения определяющих параметров, а также возможность интерполяции внутри него и экстраполяции — внутри и вне диапазона обеспечивает получение необходимой информации для каждой топливной композиции.

Форма представления справочных данных

Основная форма представления справочных данных — табличная. Полная совокупность сведений о продуктах сгорания данной топливной композиции содержится в серии таблиц, количество которых составляет число принятых значений $\alpha_{ок}$, умноженное на число принятых значений $p_{со}$. В каждой таблице содержатся сведения при заданном значении $\alpha_{ок}$, одном значении $p_{со}$ и до 7 значений степени расширения ϵ , выбранных из приводившегося выше ряда. Одна таблица содержит информацию для 5—7 «опорных» точек — сочетаний $\alpha_{ог}$, $p_{со}$ и ϵ . Среди этих точек всегда присутствует точка, соответствующая критическому расширению ($\epsilon = \epsilon_*$, $M = 1$).

Справочные данные для некоторых топлив приводятся по «большой» сетке изменения параметров (100—150 таблиц или 800—1200 «опорных» точек), для других — по «малой» сетке (30—50 таблиц или 300—500 «опорных» точек). Приводимая информация в сочетании с методами экстраполяции и интерполяции достаточна для широкого круга исследовательских и проектных работ.

Компоновка сведений в таблицах выполнена с учетом требований удобства пользования, компактности представления, а также с учетом особенностей получения таблиц непосредственно с алфавитно-цифрового печатающего устройства ЭВМ БЭСМ-6.

Фотомеханическое воспроизведение таблиц, принятое в Справочнике, является практически единственно возможным, так как только оно устраняет чрезвычайно трудоемкий набор цифрового материала и исключает неизбежно связанные с ним ошибки.

Образцы таблиц Справочника приведены в гл. XIII.

Дополнительной формой представления справочных данных является графическая. Она необходима как средство наиболее компактного и наглядного представления данных. Графические зависимости необходимы для обозрения всего поля характеристик, а также для экспрессных предварительных оценок при поисковых работах.

В Справочнике для каждой топливной композиции приводятся графики следующих основных зависимостей:

удельный импульс в пустоте $I_s^n = f(\alpha_{ок}, p_{со}, \epsilon)$,

расходный комплекс $\beta = f(\alpha_{ок}, p_{со})$,

температура в камере сгорания $T_{со} = f(\alpha_{ок}, p_{со})$

относительная площадь $\bar{F} = f(\alpha_{ок}, p_{со}, \epsilon)$.

При разработке типовых графиков Справочника, образцы которых приведены в гл. XIII, приняты масштабы, обеспечивающие по возможности высокую точность отсчета основных характеристик.

Для некоторых топлив в графической форме представлены данные, позволяющие учесть изменение основных характеристик вследствие химической неравновесности процесса расширения.

Сочетание табличной и графической формы представления справочных данных делает удобным использование Справочника для различных целей на разных этапах исследовательской и проектно-конструкторской работы.

Расположение материала

При определении структуры Справочника было признано необходимым и целесообразным представить в отдельном томе материалы, относящиеся к методам расчета термодинамических и теплофизических свойств, программам расчета на ЭВМ, оценке точности результатов, форме представления и способам использования справочных данных. Это определило содержание I тома «Методы расчета», имеющего характер монографии и самостоятельное значение.

Основное содержание последующих томов составляют результаты расчета — справочные данные по термодинамическим и теплофизическим свойствам продуктов сгорания различных топливных композиций и иногда — про-

фактов разложения или нагрева. Рассмотрено около 60 топливных композиций, несколько жидкотопливных топлив, а также водород в качестве рабочего тела, нагреваемого от внешнего источника. Подбор рассматриваемых топлив производился, исходя из первоочередных современных и перспективных потребностей теплотехники и двигателестроения.

В основу группирования топливных композиций по томам Справочника была положена классификация по родственным окислителям, поскольку именно окислитель обычно являет-

ся компонентом, определяющим особенности топливной композиции. Выделены четыре группы окислителей. Каждой из них посвящен отдельный том Справочника, в котором рассматриваются 10—15 композиций, образованных различными сочетаниями окислителя и горючего.

Содержание II—V томов Справочника наглядно представлено в таблице I.

Основное содержание каждого из томов — таблицы и графики справочных данных. Кроме того, приводятся необходимые исход-

Таблица I

Распределение топливных композиций по томам Справочника

№ тома	Горючие Окислители	H ₂	H ₂ + Be	H ₂ + Li	NH ₃	N ₂ H ₄	N ₂ H ₄ + Al	N ₂ H ₄ + Be	(CH ₃) ₂ NNH ₂	(CH ₃) ₃ NNH ₂	N ₂ H ₄ + (CH ₃) ₂ NNH ₂	Керосин	CH ₄	C ₂ H ₅ OH	Смесь аминов	B ₂ H ₆	B ₂ H ₆	BeH ₂	Al	Be	Li	Без горючего
	Воздух	×										×	×	×								
	Воздух, обогащенный кислородом												×									
	Кислород	×	×		×					×							×	×				
	HNO ₃											×										
	N ₂ O ₄					×	×		×	×							×					
	Смеси HNO ₃ и N ₂ O ₄									×		×			×							
	Смесь C(NO ₂) ₄ и N ₂ O ₄									×												
	HClO ₄									×												
	H ₂ O ₂					×	×	×				×					×	×				×
	H ₂ O																		×	×	×	
	N ₂ H ₄																×					
	Без окислителя	×				×			×	×												
	F ₂	×		×	×	×																
	Смеси F ₂ и O ₂									×		×										
	OF ₂	×								×						×						
	ClF ₃					×																

ные данные для расчетов каждой рассматриваемой топливной композиции, оценка точности полученных результатов, библиография.

Система единиц, терминология, обозначения

В Справочнике принята Международная система единиц СИ.

Однако в некоторых изданиях и измерительных приборах до сих пор продолжают применяться старые традиционные размерности (система МКГСС или внесистемные единицы).

Поэтому в таблице II приведены переводные коэффициенты для основных величин в различных системах измерения.

входит первым множителем в классическую формулу К. Э. Циолковского, определяющую скорость, приобретаемую ракетой.

Установление новой терминологии требует времени, поэтому Редакционный Совет решил в Справочнике сохранить термин «удельный импульс» (I_s), не отвергая термин «эффективная скорость истечения» (w_e).

Нумерация литературных ссылок, уравнений, таблиц и рисунков

В каждом томе Справочника приводится единый алфавитный список литературы, ссылки на который делаются в общепринятом порядке указанием номера литературного источ-

Таблица II

Переводные коэффициенты для основных величин

Величина	Обозначение	Размерность		Переводный коэффициент
		Система СИ	Система МКГСС или внесистемные единицы	
Сила	P	N	$кгс$	$1\text{ кгс} = 9,80665\text{ N}$
Давление	p	N/m^2	$кгс/см^2$	$1\text{ кгс/см}^2 = 9,80665 \cdot 10^4\text{ N/m}^2$
Плотность (объемная масса)	ρ	$кг/м^3$	$\frac{кгс\text{ сек}^2}{м^4}$	$1\frac{кгс\cdot сек^2}{м^4} = 9,80665\text{ кг/м}^3$
Температура	T	$^{\circ}K$	$^{\circ}K$	1
Удельная энтальпия	i	$кдж/кг$	$ккал/кг$	$1\text{ ккал/кг} = 4,184\text{ кдж/кг}$
Удельная энтропия	s	$кдж/кг\text{ град } K$	$ккал/кг\text{ град } K$	$1\frac{ккал}{кг\text{ град } K} = 4,184\frac{кдж}{кг\text{ град } K}$
Удельная теплоемкость	c	$кдж/кг\text{ град } K$	$ккал/кг\text{ град } K$	$1\frac{ккал}{кг\text{ град } K} = 4,184\frac{кдж}{кг\text{ град } K}$
Коэффициент динамической вязкости	η	$N\text{ сек/м}^2$	$кгс\text{ сек/м}^2$	$1\frac{кгс\text{ сек}}{м^2} = 9,80665\frac{N\text{ сек}}{м^2}$
Коэффициент теплопроводности	λ	$вт/м\text{ град}$	$кал/см\text{ сек град}$	$1\frac{кал}{см\text{ сек град}} = 4,184 \cdot 10^2\frac{вт}{м\text{ град}}$
Площадь	F	$м^2$	$м^2$	1
Скорость	w	$м/сек$	$м/сек$	1
Удельный импульс	I_s	$м/сек$	$сек$	$1\text{ сек} = 9,80665\text{ м/сек}$

В Справочнике выдержаны терминология и обозначения, по возможности согласованные с двумя предыдущими Справочниками трилогии. Для названий и обозначений новых величин приняты рекомендации Научного Совета по проблеме «Жидкое топливо» Академии Наук СССР.

Особо следует оговорить применение термина «удельный импульс». Как известно, в системе СИ размерность этой величины выражается в $\frac{N\text{ сек}}{кг}$ или в $м/сек$, т. е. соответствует размерности скорости. Поэтому вместо термина «удельный импульс» правильное и показательнее применение термина «эффективная скорость истечения».

ника в квадратных скобках. Список принятых сокращений названий литературных источников основан на рекомендациях ВИНТИ АН СССР.

В Справочнике принята поглавная двойная нумерация уравнений, таблиц и рисунков. Первая цифра указывает номер главы, вторая — номер уравнения, таблицы, рисунка внутри главы.

Для устранения возможных ошибок ссылки на уравнения, таблицы, рисунки, литературные источники, относящиеся не к данному тому, приводятся с указанием тома. Например, уравнение 6.12 (том I), работа [681, том I] и т. п.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ

Подготовка Справочника проводилась под общим научным руководством академика В. П. Глушко.

Основную авторскую работу выполнили члены Редакционного Совета; в отдельных случаях привлекались другие специалисты высокой квалификации. Работа авторов состояла не только в обобщении и систематизации ранее выполненных исследований. Специально для подготовки настоящего Справочника были проведены значительные новые работы. К основным из них относятся: создание новой модификации общего метода расчета равновесного состава продуктов сгорания; составление и отладка новой программы расчета состава и свойств для наиболее мощной вычислительной машины БЭСМ-6; исследования точности расчетных и экстраполированных результатов; исследования некоторых особенностей реальных систем продуктов сгорания и процессов, осуществляемых с ними; анализ и критическая оценка многообразия расчетных методов; составление библиографии; подбор справочных материалов по межмолекулярному взаимодействию, свойствам переноса и др.

Распределение работ между авторами указывается в предисловии к каждому тому Справочника.

На В. Е. Алемасова, как ведущего автора Справочника, был возложен труд не только активного руководящего участия в составле-

нии Справочника, но и основная тяжесть координации работ в организациях — участниках подготовки.

Научное редактирование Справочника выполняется академиком В. П. Глушко (ответственный редактор) и проф. В. Е. Алемасовым. Члены Редакционного Совета проводят научное редактирование отдельных частей и глав Справочника. Распределение работ по научному редактированию указывается в предисловии к каждому тому.

Работу по систематизации литературных источников, составлению картотек и списков литературы и по техническому оформлению рукописи выполняют группа сотрудников ВИНТИ АН СССР под общим руководством Н. В. Илларионова, а также сотрудники других организаций. Их конкретное участие указывается в предисловии к каждому тому.

Коллектив авторов и редакторов намерен использовать опыт, приобретенный в процессе создания настоящего Справочника, путем дальнейшей систематической работы над ним. Предусматривается расширение перечня топливных композиций и перечня определяемых свойств, уточнение моделей явлений и процессов. В этой работе по совершенствованию Справочника с благодарностью будут приняты отзывы, замечания и пожелания всех заинтересованных лиц и организаций.

В. П. Глушко

ПРЕДИСЛОВИЕ к I тому

Первый том настоящего Справочника состоит из пяти частей.

Часть первая содержит методы приведения исходных данных о топливе к виду, необходимому для расчета термодинамических и теплофизических свойств продуктов сгорания.

Часть вторая посвящена определению свойств идеальных систем продуктов сгорания. В ней даются основные определения и излагаются методы расчета равновесного состава продуктов сгорания, их термодинамических и теплофизических свойств, характеристик процессов горения и расширения, методы экстраполяции и интерполяции результатов. Описаны программы расчета на ЭВМ, реализующие эти методы расчета.

Часть третья содержит описание табличной и графической формы представления результатов расчета идеальных систем продуктов сгорания. Здесь анализируется точность результатов расчета и экстраполированных параметров, показываются различные варианты использования этих данных.

Часть четвертая посвящена анализу особенностей реальных систем продуктов сгорания и влиянию этих особенностей на основные характеристики систем. Здесь же излагаются способы перехода от идеальных характеристик к реальным.

Часть пятая содержит, как справочные данные, коэффициенты аппроксимирующих полиномов и сведения об их погрешностях.

При подготовке I тома использованы библиографические источники, опубликованные до 1970 года.

Редакционную и основную авторскую работу по подготовке тома провели члены Редакционного Совета под общим научным руководством академика В. П. Глушко.

Состав Редакционного Совета: академик В. П. Глушко (председатель), В. Е. Алемасов (зам. председателя), Н. В. Илларионов (учебный секретарь), А. П. Ваничев, С. Д. Гришин, А. Ф. Дрегаллин, В. А. Ильинский, А. П. Тишин.

Главы I—VII, IX, X, XII—XVI, XX и Приложения написаны д. т. н. В. Е. Алемасовым, к. т. н. А. Ф. Дрегалиным, к. т. н. А. П. Тишиным совместно. Глава XI написана ими же при участии д. т. н. В. А. Ильинского.

Главы VIII и XVII написаны к. т. н. А. Ф. Дрегалиным, глава XVIII — д. т. н. У. Г. Пирумовым, глава XIX — к. т. н. А. П. Тишиным при участии В. А. Худякова. В. А. Худяков участвовал также в подготовке глав V, VI, XII, XV.

Программа для ЭВМ БЭСМ-6 составлена А. Ф. Дрегалиным, В. А. Худяковым, В. Н. Костиным, Л. А. Голайдо, А. С. Ляшевым под руководством А. П. Тишина.

Основные расчетные работы для первого тома выполнены В. Н. Костиным, А. С. Ляшевым, З. Х. Груздевой. В подготовке отдельных материалов и выполнении расчетов принимали участие: В. И. Быченко (гл. XI), Л. А. Борисова (§ 2 гл. XIV), З. Х. Груздева (гл. VIII, XVII), к. т. н. Ю. М. Данилов (§ 3 гл. XX), Г. Б. Нудельман, А. З. Хамидуллин (§ 4 гл. XIII).

Научное редактирование тома выполнено академиком В. П. Глушко (ответственный редактор) и д. т. н. В. Е. Алемасовым. Научное редактирование отдельных глав провели:

главы III—VIII — член-корр. АН СССР А. П. Ваничев;

главы IX, X, XII, XIII, XX и Приложения — д. т. н. С. Д. Гришин;

главы I, II, XI, XIV, XV — д. т. н. В. А. Ильинский;

главы XVI, XIX — д. ф.-м. н. Л. Е. Стернин;
глава XVII — к. т. н. А. П. Тишин;
глава XVIII — к. т. н. А. Ф. Дрегаллин.

Особо следует отметить работу д. т. н. В. А. Ильинского, который, не ограничиваясь обязанностями редактора, оказывал активную творческую помощь авторам.

Работу по систематизации литературных источников, составлению картотек и списка литературы и по техническому оформлению I тома провела группа сотрудников ВИНТИ АН СССР в составе: Н. В. Акшинской, З. И. Бакановой, Т. З. Лебедевой, Л. А. Мак-

симовой, Д. А. Ширинской, а также А. И. Вилин, Г. А. Дехтярук, Л. Н. Иванова, В. Г. Крюков, В. А. Кузьмин, И. А. Никулина, А. В. Осипов, С. М. Потапова, М. Г. Резяпкина.

Рецензирование рукописи I тома провели д. х. н. проф. Л. В. Гурвич, д. т. н. проф. Е. А. Сиволодский, д. х. н. Г. Б. Манелис и к. ф.-м. н. Л. Н. Стесик. В обсуждении и рецензировании главы VIII принял участие д. т. н. проф. Е. В. Самуйлов.

Авторы выражают всем рецензентам свою глубокую признательность за ценные замечания и советы.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a — скорость звука;

α — коэффициент избытка окислительных элементов;

$\alpha_{ок}$ — коэффициент избытка окислителя;

α_p — изобарный коэффициент расширения;

β — расходный комплекс (удельный импульс давления);

β_T — изотермический коэффициент сжатия;

C_p, c_p — удельная теплоемкость при постоянном давлении: мольная и весовая, соответственно;

C_v, c_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме: мольная и весовая, соответственно;

d — диаметр;

$\epsilon = \frac{p_{со}}{p}$ — степень расширения по давлению;

ζ — коэффициент потерь импульса;

F — площадь;

$\bar{F} = \frac{F}{F^*}$ — геометрическая степень расширения (относительная площадь);

$f = \frac{F}{G}$ — удельная (единичная) площадь;

G — секундный расход;

g — весовая доля;

η — коэффициент динамической вязкости;

I, i — удельная энтальпия: мольная и весовая, соответственно;

I_s — удельный импульс;

K — константа равновесия по парциальным давлениям;

K_P — тяговый комплекс (коэффициент тяги);

k_1^0 — весовой стехиометрический коэффициент соотношения компонентов топлива;

k_1 — весовой коэффициент соотношения компонентов топлива;

k_2^0 — объемный стехиометрический коэф-

фициент соотношения компонентов топлива;

k_2 — объемный коэффициент соотношения компонентов топлива;

x^0 — мольный стехиометрический коэффициент соотношения компонентов топлива;

x — мольный коэффициент соотношения компонентов топлива;

$x = \frac{c_p}{c_v}$ — отношение удельных теплоемкостей;

λ — коэффициент теплопроводности;

M — число Маха;

μ — молекулярный вес;

n — число молей, средний показатель изотропии;

P — тяга;

p — давление;

q — удельный тепловой поток;

R_0 — универсальная газовая постоянная;

r — радиус;

$\bar{r}$ — относительный радиус;

ρ — плотность;

S, s — удельная энтропия: мольная и весовая, соответственно;

T — температура;

τ — время;

U, u — внутренняя энергия: мольная и весовая, соответственно;

v — удельный объем;

φ_1 — коэффициент полноты удельного импульса;

φ_B — коэффициент полноты расходного комплекса;

φ_c — коэффициент сопла;

w — скорость потока;

x — мольная доля;

z — весовая доля вещества в конденсированном состоянии.

Индексы

г — горючее;	о — параметры торможения;
ок — окислитель;	f — параметры нереагирующей смеси;
т — топливо;	к — параметры на входе в камеру;
з — параметры при стандартном атмосферном давлении на земле (верхний индекс);	с — параметры на входе в сопло;
ид — идеальные параметры;	* — параметры в критическом сечении сопла;
п — параметры в пустоте (верхний индекс);	а — параметры в выходном сечении сопла.

Глава I ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ПЛОТНОСТЬ

§ 2. СОСТАВ КОМПОНЕНТА

Состав компонента также рационально задавать условной формулой вида (1.1).

В случае, когда компонент является индивидуальным веществом, для расчетов можно использовать его истинную химическую формулу с молекулярным весом μ_k . Если химическую формулу отнести к условному молекулярному весу μ , то число атомов i -го элемента в условной молекуле определяется соотношением:

$$b_i = \frac{b_{ik}\mu}{\mu_k}. \quad (1.3)$$

Если задана весовая доля i -го химического элемента в компоненте g_i , то число атомов этого элемента в условной молекуле с молекулярным весом μ равно:

$$b_i = \frac{\mu g_i}{\mu_i}. \quad (1.4)$$

Иногда компонент топлива состоит из r веществ. Если n -ное вещество имеет молекулярный вес μ_n и его весовая доля в компоненте равна g_n , то количество молей n -го вещества в условном моле компонента составляет

$$n_n = \frac{\mu g_n}{\mu_n}. \quad (1.5)$$

Тогда количество атомов i -го химического элемента в условном моле компонента равно

$$b_{ik} = \sum_{n=1}^r b_{in} n_n. \quad (1.6)$$

§ 3. ПАРАМЕТРЫ ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ТОПЛИВА

3.1. Соотношение компонентов, коэффициент избытка окислителя в двухкомпонентном топливе

Горючее и окислитель двухкомпонентного топлива находятся между собой в определенном соотношении. Чтобы обеспечить полное

Топливо может быть однокомпонентным (унитарным), двух- и многокомпонентным. Компонентами топлива называются его составляющие, подаваемые отдельно в камеру сгорания. Компоненты могут быть индивидуальными веществами или смесью веществ.

Двухкомпонентное топливо, состоящее из горючего и окислителя, является наиболее характерным видом жидкого топлива. Горючее содержит преимущественно элементы с электроположительной валентностью, например, C, H, B и др., окислитель — с электроотрицательной валентностью: O, F, Cl и др.

В главе показано, как привести данные, характеризующие состав топлива, к виду, применяемому в термодинамическом расчете. Приведен также способ расчета плотности топлива заданного состава.

§ 1. УСЛОВНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ТОПЛИВА

Состав топлива целесообразно представлять условной формулой, которая обычно относится к некоторому условному молекулярному весу μ_t . Если топливо состоит из m химических элементов, то его условная формула записывается так:

$$A_{b_{1t}}^{(1)} A_{b_{2t}}^{(2)} \dots A_{b_{it}}^{(i)} \dots A_{b_{mt}}^{(m)}, \quad (1.1)$$

где $A^{(i)}$ — символ i -го химического элемента; b_{it} — количество атомов i -го химического элемента в условной молекуле топлива.

Молекулярный вес топлива, заданного условной формулой, равен

$$\mu_t = \sum_{i=1}^m \mu_i b_{it}, \quad (1.2)$$

где μ_i — атомный вес химического элемента $A^{(i)}$.

Валентности некоторых химических элементов

Элемент	ν_i	Элемент	ν_i	Элемент	ν_i
F	-1	Na	1	Ba	2
Cl	-1	K	1	Al	3
Br	-1	Rb	1	B	3
J	-1	Cs	1	C	4
O	-2	Be	2	Si	4
N	0 (-3)	Mg	2	Pb	4
H	1	Ca	2	Zr	4
Li	1	Sr	2	Ti	4

Валентности некоторых химических элементов приведены в таблице 1.1.

По известным значениям $\alpha_{ок}$ и x^0 можно составить химическую формулу **условной молекулы** двухкомпонентного топлива. Количество атомов i -го химического элемента в условной молекуле равно

$$b_{iT} = b_{iГ} + \alpha_{ок} x^0 b_{iОк}, \quad (1.11)$$

а молекулярный вес

$$\mu_T = \mu_{Г} + \alpha_{ок} x^0 \mu_{Ок}. \quad (1.12)$$

3.2. Коэффициент избытка окислительных элементов

Коэффициент избытка окислительных элементов α используется наряду с коэффициентом избытка окислителя и представляет собой отношение суммарного количества окислительных элементов в топливе к их суммарному стехиометрическому количеству. Он определяется по формуле:

$$\alpha = - \frac{\sum_{i=1}^m (-) b_{iT} \cdot \nu_i}{\sum_{i=1}^m (+) b_{iT} \cdot \nu_i}, \quad (1.13)$$

где $\sum_{i=1}^m (-)$, $\sum_{i=1}^m (+)$ — означает суммирование произведений $b_{iT} \nu_i$ для элементов, входящих в топливо, соответственно, с отрицательной и положительной валентностью.

Для двухкомпонентного топлива с известными значениями $\alpha_{ок}$ и x^0 формула для α может быть представлена в виде:

сгорание одного моля горючего, т. е. полное насыщение валентностей горючих элементов валентностями окислительных элементов, требуется x^0 молей окислителя. Определение x^0 обычно производится по высшим валентностям элементов, однако возможны и исключения. Например, в работе [369] предлагается применять валентность углерода равной двум, как в окиси углерода CO, которая является обычным продуктом высокотемпературного горения. Некоторые элементы в различных реакциях могут выступать как в качестве горючих, так и окислительных, и их валентности меняются в зависимости от конкретного случая. Так, азот в большинстве случаев является нейтральным, но в реакции образования BN ведет себя как окислитель.

Величину x^0 (моль окислителя/моль горючего) называют **мольным стехиометрическим коэффициентом** соотношения компонентов топлива. Ему соответствует **весовой стехиометрический коэффициент** соотношения компонентов топлива k_1^0 (кг окислителя/кг горючего).

Очевидно, что

$$k_1^0 = x^0 \frac{\mu_{Ок}}{\mu_{Г}}. \quad (1.7)$$

Действительное соотношение компонентов k_1 на практике чаще всего отличается от стехиометрического. Отношение величины $k_1(x)$ к стехиометрическому значению $k_1^0(x^0)$ называют **коэффициентом избытка окислителя**

$$\alpha_{ок} = \frac{k_1}{k_1^0} = \frac{x}{x^0}. \quad (1.8)$$

Объемное соотношение компонентов топлива характеризуют величиной

$$k_2 = k_1 \frac{\rho_{Г}}{\rho_{Ок}}, \quad (1.9)$$

где $\rho_{Г}$, $\rho_{Ок}$ — плотность горючего и окислителя.

Для определения действительного соотношения компонентов x требуется найти x^0 . Определение мольного стехиометрического коэффициента x^0 наиболее удобно производить по общей формуле

$$x^0 = - \frac{\sum_{i=1}^m b_{iГ} \cdot \nu_i}{\sum_{i=1}^m b_{iОк} \cdot \nu_i} = \frac{\text{моль окислителя}}{\text{моль горючего}}, \quad (1.10)$$

где ν_i — валентность i -го химического элемента; $b_{iГ}$, $b_{iОк}$ — число атомов i -го элемента, соответственно, в условной молекуле горючего и окислителя.

Числитель выражения (1.10) представляет алгебраическую сумму валентностей в горючем, знаменатель — в окислителе. При этом горючее и окислитель должны быть записаны условными формулами вида (1.1).

$$\alpha = - \frac{\sum_{i=1}^m (-) b_{i\Gamma} \cdot v_i + \alpha_{\text{ок}} x^0 \sum (-) b_{i\text{ок}} v_i}{\sum_{i=1}^m (+) b_{i\Gamma} \cdot v_i + \alpha_{\text{ок}} x^0 \sum (+) b_{i\text{ок}} v_i}. \quad (1.14)$$

3.3. Параметры многокомпонентного топлива

Если многокомпонентное топливо задано весовыми долями компонентов, то условная формула такого топлива составляется так же, как и для сложного компонента (формулы 1.5 и 1.6).

Можно также привести многокомпонентное топливо к условному двухкомпонентному и применять к последнему приведенные выше рекомендации. Коэффициент избытка окислительных элементов многокомпонентного топлива определяется непосредственно, по формуле (1.13).

§ 4. ПЛОТНОСТЬ

При известном составе и плотности компонентов можно определить плотность топлива.

Среднюю плотность топлива ρ_T , состоящего из n компонентов с весовыми долями g_i , можно определить, приняв аддитивность объемов отдельных составляющих:

$$\rho_T = \frac{1}{\sum_{i=1}^n g_i / \rho_i}, \quad (1.15)$$

где ρ_i — плотность компонента i .

В случае двухкомпонентного жидкого топлива весовые доли горючего и окислителя составляют

$$g_{\Gamma} = \frac{1}{1 + k_1}, \quad (1.16)$$

$$g_{\text{ок}} = \frac{k_1}{1 + k_1}. \quad (1.17)$$

Следовательно, средняя плотность двухкомпонентного жидкого топлива равна

$$\rho_T = \frac{1 + k_1}{\frac{1}{\rho_{\Gamma}} + \frac{k_1}{\rho_{\text{ок}}}}. \quad (1.18)$$

Глава II

ЭНТАЛЬПИЯ

Можно рекомендовать несколько справочников, которыми следует пользоваться при выборе численных значений энтальпий (теплот образования) компонентов топлива и их продуктов сгорания. Опубликованы первые четыре выпуска (из десяти) справочника [417], в котором приведены наиболее надежные и систематизированные значения термических констант неорганических и органических веществ. По тщательности подготовки и объему представленных данных уникален справочник [935a] и составленный на его основе справочник [1060a]. Обширные, наиболее надежные и систематизированные данные по энтальпиям индивидуальных веществ — компонентов продуктов сгорания представлены в двухтомном справочнике [419]. Справочники [417, 419, 935a, 1060a] снабжены обширной библиографией.

Ниже приводятся краткие сведения об энтальпии топлива и его продуктов сгорания.

§ 1. СИСТЕМА НАЧАЛА ОТСЧЕТА

Для расчета химического равновесия и процессов при высокой температуре необходимы сведения о двух термодинамических свойствах вещества — энтропии S и энтальпии H .

Теоретические и экспериментальные исследования позволяют определять абсолютные значения только энтропии. Абсолютные значения энтальпии веществ неизвестны. Поэтому при выполнении термодинамических расчетов состава и параметров продуктов сгорания приходится использовать относительные значения энтальпии, выбрав условную систему начала отсчета. Обычно принимается, что энтальпия условно выбранных независимых индивидуальных веществ в стандартном состоянии при температуре T_0 равна нулю. Число этих веществ равно числу химических элементов, присутствующих в топливе. В качестве стандартного состояния чистого твердого или жидкого вещества выбирается реальное состояние термодинамически равновесной модификации при любой температуре и давлении в одну физическую атмосферу. Стандартным состоянием чистого газообразного вещества при любой температуре принимается гипотетическое состояние, в котором его летучесть равна 1 атм, а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре, но при $p \rightarrow 0$.

В настоящее время обычно в качестве веществ, энтальпия которых при температуре T_0 условно равна нулю, принимаются элементы

в устойчивом состоянии при давлении 1 атм. В качестве температуры T_0 обычно принимаются температуры 298,15° К (25° С), 293,15° К (20° С) и 0° К. В настоящем Справочнике, так же как и в Справочнике [417], принято, что при температуре 298,15° К (25° С) равны нулю энтальпии газообразных двухатомных водорода, кислорода, азота, хлора и фтора, а также твердых углерода (β — графит), металлов и т. п.

Следовательно, согласно принятым условиям, энтальпия индивидуального вещества — компонента топлива или продуктов сгорания — при температуре T° К равна

$$I = \Delta H^\circ f_{298,15} + H^\circ - H_{298,15}^\circ \quad (2.1)$$

где $\Delta H^\circ f_{298,15}$ — теплота образования вещества из элементов в стандартном состоянии при 298,15° К, $(H^\circ - H_{298,15}^\circ)$ — изменение энтальпии вещества при изменении его температуры от 298,15° К до T .

§ 2. ЭНТАЛЬПИЯ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВА

В настоящем Справочнике принято, что компоненты топлива находятся под давлением

1 атм; при этом высококипящие компоненты имеют температуру 25° С, а низкокипящие — температуру кипения при указанном давлении.

Энтальпия одного моля компонента топлива определяется по уравнению (2.1).

Энтальпия одного килограмма компонента топлива равна

$$i_k = \frac{I_k}{\mu_k} \quad (2.2)$$

Если компонент представляет собой смесь нескольких химических веществ, то его энтальпию следует определять с учетом теплоты смешения (растворения).

§ 3. ЭНТАЛЬПИЯ ТОПЛИВА

Энтальпия одного условного моля двухкомпонентного топлива равна:

$$I_T = I_T + \alpha_{ок} x_{ок} I_{ок}, \quad (2.3)$$

где I_T , I_T , $I_{ок}$ — соответственно, энтальпии 1 моля топлива, горючего и окислителя.

Энтальпию одного килограмма топлива определяют по соотношению вида (2.2).

Часть II

ИДЕАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Глава III

ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В главе кратко рассмотрены основные понятия, необходимые для расчета состава и свойств продуктов сгорания и термодинамических процессов при высокой температуре. Даются определения идеальных систем продуктов сгорания и идеальных процессов, осуществляемых с ними.

§ 1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Рабочее тело, участвующее в процессах при высокой температуре, в общем случае представляет собой многокомпонентную смесь индивидуальных веществ в газообразном и конденсированном (жидком или твердом) состояниях. Смесь, состоящая только из газов, обычно называют гомогенной, смесь газов и веществ в конденсированном состоянии — гетерогенной. Газовые составляющие смеси обычно полностью или частично диссоциированы и, возможно, ионизованы.

Расчет процессов в двигателях и установках производится обычно при некоторых упрощающих допущениях относительно свойств и состояния рабочего тела. Необходимость их введения определяется требованиями достаточной простоты расчетов и современным уровнем знаний о процессах при высоких температурах. Ниже приводятся основные допущения, в большинстве случаев обеспечивающие достаточно строгое описание свойств веществ и смесей при высокой температуре.

Для гомогенной и гетерогенной смеси принимается, что она состоит из идеальных индивидуальных веществ. Их термодинамические функции I_q^0 , S_q^0 и, следовательно, теплоемкости C_{pq}^0 , C_{sq}^0 , а также константы равновесия не зависят от давления. К отдельным газам, в том числе и к ионам, электронному газу, а также к смеси в целом применимо уравнение состояния идеального газа.

Для гетерогенной смеси принимают, что различные конденсированные вещества не образуют между собой, а также с газовой фазой растворов*. Объемом конденсированных веществ и давлением броуновского движения частиц в гетерогенной смеси пренебрегают.

Важнейшим уравнением, устанавливающим связь между основными термодинамическими параметрами состояния вещества, является уравнение состояния. В зависимости от вида используемой функциональной связи между параметрами различают термическое

$$p = f(v, T) \quad (3.1)$$

и калорическое уравнение состояния

$$U = f(v, T). \quad (3.2)$$

Широко применяемым частным случаем уравнений (3.1) и (3.2) является уравнение состояния идеального газа. Вывод уравнения состояния идеального газа может быть сделан из статистической механики или принят на основе феноменологической термодинамики. Для двух форм уравнения состояния (3.1) и (3.2) этот вывод практически одинаков.

1.1. Индивидуальные вещества

Согласно статистической механике, давление в системе определяется следующим соотношением [143]:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln z}{\partial v} \right)_T, \quad (3.3)$$

где z — статистическая сумма по состояниям молекул.

Статистическая сумма обычно записывается в виде произведения трех независимых сомножителей [419]

* Метод расчета с учетом образования идеальных растворов конденсированных веществ рассмотрен в работе [349]. В большинстве случаев гетерогенные продукты сгорания приводимых в Справочнике топлив содержат одно конденсированное вещество.

$$z = z_{\text{пост}} \cdot z_{\text{внут}} \cdot z_{\text{я.с}}, \quad (3.4)$$

где $z_{\text{пост}}$, $z_{\text{внут}}$ — статистические суммы для поступательных и внутримолекулярных состояний молекул, $z_{\text{я.с}}$ — составляющая статистической суммы для спинов ядер.

Методы расчета статистических сумм и практическое применение методов подробно представлены в фундаментальном Справочнике [419].

Идеальным принято считать газ, в котором потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия пренебрежимо мала по сравнению с общей энергией системы. Это позволяет записать:

$$z^0 = v^N / \lambda^{3N} N!, \quad (3.5)$$

где $\lambda = h^2 / 2\pi m kT$, k — постоянная Больцмана, N — число молекул с массой m в объеме v , h — постоянная Планка.

Подстановка величины z^0 в уравнение (3.3) позволяет записать

$$pv = NkT, \quad (3.6)$$

или для одного моля газа

$$pv = R_0 T, \quad (3.7)$$

где R_0 — универсальная газовая постоянная.

Основные термодинамические функции одного моля идеального газа могут быть вычислены по соотношениям:

$$H_T^0 - H_0^0 = R_0 T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_p, \quad (3.8)$$

$$S_T^0 = R_0 \ln \frac{z}{N} + R_0 T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_p, \quad (3.9)$$

$$C_p^0 = 2R_0 T \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_p + R_0 T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln z}{\partial T^2} \right)_p, \quad (3.10)$$

$$G_T^0 = H_0^0 + R_0 T \ln \frac{z}{N}, \quad (3.11)$$

где верхний индекс нуль относится к стандартному состоянию.

Значения термодинамических функций при постоянном объеме определяются по известным соотношениям термодинамики.

Как видно, термодинамические свойства идеальных индивидуальных веществ являются функциями только температуры.

Термодинамический вывод уравнения состояния (3.7) основан на записи функциональной зависимости химического потенциала от температуры и давления в виде:

$$\mu = \mu^0(T) + R_0 T \ln \frac{p}{p_0}. \quad (3.12)$$

Удобно величину давления p_0 выбрать равной 1 атм, тогда

$$\mu = \mu^0(T) + R_0 T \ln p. \quad (3.13)$$

Уравнение (3.13) является тождеством, следовательно, справедливо выражение

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{R_0 T}{p} \quad (3.14)$$

С другой стороны, на основании известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = v, \quad (3.15)$$

следовательно,

$$pv = R_0 T.$$

1.2. Идеальная гомогенная смесь

Статистическая сумма идеальной газовой смеси молекул i и j определяется выражением [143]

$$z = \frac{z_i^{N_i} z_j^{N_j}}{N_i! N_j!} \exp [-(\epsilon_{0i} N_i + \epsilon_{0j} N_j) / kT], \quad (3.16)$$

где N_i , N_j — число молекул видов i и j ; z_i , z_j — статистические суммы, приходящиеся на одну молекулу; ϵ_{0i} , ϵ_{0j} — энергия молекул i и j в основном состоянии.

Уравнение состояния идеальной газовой смеси можно получить аналогично уравнению состояния индивидуального газообразного вещества. Для суммарного числа молей смеси Σn_i оно записывается в виде:

$$pv = \sum_i n_i \cdot R_0 T, \quad (3.17)$$

где общее давление смеси, согласно закону Дальтона, равно

$$p = \sum_i p_i. \quad (3.18)$$

Парциальное давление p_i индивидуального газообразного вещества i в идеальной газовой смеси, согласно определению, связано с общим объемом и температурой уравнением состояния

$$p_i v = n_i R_0 T, \quad (3.19)$$

откуда, в частности, можно получить

$$\frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{p_i}{p}. \quad (3.20)$$

Важным следствием уравнения (3.16) является условие аддитивности термодинамических функций для смеси:

$$U = \sum_i x_i U_i^0, \quad (3.21)$$

$$H = \sum_i x_i H_i^0, \quad (3.22)$$

$$S = \sum_i x_i S_i^0 - R_0 \sum_i x_i \ln x_i, \quad (3.23)$$

$$I = \sum_i x_i I_i^0, \quad (3.24)$$

где U , H , S — внутренняя энергия, энтальпия

и энтропия смеси; $R_0 \sum_i x_i \ln x_i$ — энтропия смешения; x_i — молярная доля; H_i^0 , U_i^0 , S_i^0 — энтальпия, внутренняя энергия и энтропия одного моля вещества в стандартном состоянии.

1.3. Идеальная гетерогенная смесь

Уравнение состояния идеальной гетерогенной смеси с учетом принятых выше допущений может быть получено следующим образом.

Объем, занимаемый гетерогенной смесью, равен объему газовой фазы (объем конденсированной фазы пренебрежимо мал), следовательно,

$$v = \frac{NR_0T}{p}, \quad (3.25)$$

где N — суммарное число молей газовой фазы.

С другой стороны, средняя плотность гетерогенной смеси определяется равенством

$$\rho = \frac{G}{v}, \quad (3.26)$$

где G — общая масса продуктов сгорания. Подставляя в равенство (3.26) выражение для v , запишем

$$\frac{p}{\rho} = \frac{R_0T}{G/N}, \quad (3.27)$$

где G/N — средний молекулярный вес продуктов сгорания.

В настоящем Справочнике для идеальной гетерогенной смеси принимается уравнение состояния вида (3.27), частными формами которого являются уравнения (3.7) и (3.17).

§ 2. ИДЕАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Теоретическое определение параметров процессов с учетом условий их реального протекания в двигателях и энергетических установках представляет значительные трудности. Формальное описание процессов возможно с помощью уравнений аэротермохимии, однако получаемые расчетом количественные результаты часто являются оценочными. Современный уровень знаний о процессах при высокой температуре, стремление получить простую расчетную схему приводят к необходимости введения упрощающих допущений, идеализации процессов.

Принимаемые допущения относятся к условиям организации процессов и к характеру их осуществления. Рассмотрим эти допущения на примере процессов горения и расширения — важнейших процессов в двигателях на химическом топливе.

Расчет горения состоит в определении параметров продуктов сгорания на входе в сопло. Заданными обычно являются энтальпия топ-

лива, давление в камере сгорания, относительная площадь на входе в сопло $\bar{F}_c$.

Общепринятыми допущениями при расчете горения являются адиабатность и стационарность процессов, однородность параметров по поперечному сечению камеры, а также полное выделение тепла на участке камеры сгорания.

Принято считать, что на входе в сопло состояние продуктов сгорания равновесное, поэтому состав продуктов сгорания полностью определяется химическим составом топлива, температурой и давлением.

Расчет процесса расширения состоит в определении параметров в различных сечениях сопла. Процесс считается стационарным и адиабатным, принимается однородность состава и параметров смеси по сечению и одномерность течения. Предполагается отсутствие необратимых явлений. Вместе с адиабатностью последнее предположение обуславливает изэнтропийность процесса расширения.

Отсутствие необратимых явлений при протекании процессов накладывает определенные ограничения на свойства рабочего тела. В частности, это предполагает отсутствие вязкости и теплопроводности у рабочего тела, равновесность его состава и свойств (или, наоборот, постоянство состава) и др.

Можно рассматривать различные возможные варианты протекания процесса изэнтропийного расширения.

1. Полностью равновесное расширение с равновесным изменением состава и свойств продуктов сгорания (в дальнейшем кратко называется равновесным расширением).

2. Химически (возможно также энергетически) замороженное расширение.

Химически замороженное расширение происходит с постоянным составом продуктов сгорания и может иметь место в условиях, когда малы скорости химических реакций, и время пребывания газа в сопле недостаточно для их осуществления.

Расчет по схеме замороженного расширения обычно делается в дополнение к расчету равновесного расширения. Результаты этих двух расчетов определяют область, внутри которой могут находиться показатели действительного процесса.

3. Расширение с замороженным изменением фазового состояния индивидуальных веществ смеси, например, расширение при отсутствии кристаллизации или конденсации.

Этот вариант расчета позволяет оценить предельное влияние задержки процессов конденсации и кристаллизации на параметры расширения.

4. Расширение с отсутствием определенного вида взаимодействия между газом и конденсатом, например, отсутствие теплообмена при

равенстве скоростей газа и частиц, отсутствие механического взаимодействия (ускорения частиц конденсата газом) при температурном равновесии. Эти варианты расчета процесса расширения позволяют дать оценку предельного влияния различных видов неравновесности.

5. Расширение, равновесное до некоторых условий, например, до определенной температуры в сопле, а далее замороженное.

Схема расчета с внезапным замораживанием состава при некоторой температуре может иногда удовлетворительно заменить весьма сложную схему действительного процесса с учетом кинетики химических реакций.

Расчет неравновесных процессов в общем случае является частью решения конкретной газодинамической задачи, то есть связан с решением систем уравнений релаксационной газодинамики. Однако действительный процесс расширения очень часто близок к равновесному, а поэтому схема расчета равновесного расширения широко используется в практике расчетов.

В этом случае задача расчета состава смеси отделяется от газодинамической задачи и может быть рассмотрена независимо.

В настоящем Справочнике расчет процессов горения и равновесного расширения выполняется на основе приведенных выше допущений. Это позволяет рассматривать процессы как переход системы из одного термодинамического состояния в другое. Получаемые расчетом характеристики и параметры процессов являются идеальными, поскольку они основаны на использовании свойств гипотетической невязкой и нетеплопроводной равновесной смеси — идеального газа, идеальной организации и условий протекания процессов. Учет реальных условий протекания процессов и свойств рабочего тела рассматривается специально в части IV Справочника.

§ 3. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ РАВНОВЕСИЯ

ПРИ $p, T = \text{const}$

Важным частным случаем состояния смеси является **равновесное** состояние, предполагающее установление в системе энергетического, химического и фазового равновесия. Состав смеси, определяемый в предположении равновесия, называют **равновесным**. Его обычно характеризуют числами молей n_q или парциальными давлениями p_q (для идеальных газов). Используются и относительные величины: мольные доли x_q или весовые доли z_q .

При энергетическом равновесии распределение энергии между внутренними и поступательными степенями свободы индивидуальных веществ смеси соответствует температуре. Фа-

зовое и химическое равновесие означает, что фазовое состояние вещества (газообразное, жидкое или твердое), а также состав смеси соответствуют температуре и давлению.

Для расчета равновесного состава нужно составить и решить систему уравнений химического равновесия. В большинстве практически интересных случаев необходимо определять равновесный состав при известных (заданных) температуре и давлении. Значения всех термодинамических свойств индивидуальных веществ предполагаются известными [419].

3.1. Химическое и фазовое равновесие

Рассмотрим смесь, состоящую из q различных индивидуальных веществ и находящуюся в равновесии. Некоторые из веществ присутствуют как в газовом, так и в конденсированном состояниях.

Выберем среди q веществ минимальное количество m таких, с помощью которых могут быть единственным образом записаны реакции образования оставшихся $l = q - m$ веществ. Наиболее просто выбрать в качестве m веществ атомы и электронный газ, однако это не является обязательным. В дальнейшем, для краткости, будем называть любые выбранные m веществ независимыми компонентами (индекс i), оставшиеся l веществ — зависимыми (индекс j).

Реакция образования зависимого (в том числе и иона) компонента M_j может быть представлена в форме:

$$M_j = \sum_i a'_{ij} A_i, \quad (3.28)$$

где A_i — символ независимого компонента, a'_{ij} — стехиометрический коэффициент реакции.

Условие химического равновесия для этой реакции имеет вид:

$$\mu_j - \sum_i a'_{ij} \mu_i = 0, \quad (3.29)$$

откуда можно получить

$$\frac{p_{j,i}^{a'_{ij}}}{p_j} = K_j^0, \quad (3.30)$$

где p_i, p_j — парциальные давления,

$$K_j^0 = \exp \left\{ \left[\sum_i a'_{ij} S_i^0(T) - S_j^0(T) \right] / R_0 - \right. \\ \left. - \left[\sum_i a'_{ij} H_i^0(T) - H_j^0(T) \right] / R_0 T \right\} \quad (3.31)$$

— константа равновесия по парциальным давлениям.

Во многих случаях более удобно в выражении для константы равновесия использовать

величину энтальпии $I^0(T)$ вместо $H^0(T)$. Связь между этими величинами, на основании соотношения (2.1), может быть представлена в виде:

$$H^0(T) = I^0(T) - \Delta H^0_{f_{298}} + H^0(298). \quad (3.32)$$

Теперь изменение величины $H^0(T)$ в ходе реакции j можно записать так:

$$\Delta H^0(T) = \Delta I^0(T) - \Delta(\Delta H^0_{f_{298}}) + \Delta H^0(298),$$

где Δ — символ, означающий изменение величины $H^0(T)$, $I^0(T)$, $H^0(298)$, $\Delta H^0_{f_{298}}$, например,

$$\Delta H^0(T) = \sum a'_{ij} H^0_i(T) - H^0_j(T).$$

Как показано в Справочнике [419],

$$\Delta H^0(T) = \Delta(\Delta H^0_{f_T}).$$

Следовательно,

$$\Delta H^0(T) = \Delta I^0(T), \quad (3.33)$$

$$K_j^0(T) = \exp [\Delta S_j^0(T)/R_0 - \Delta I_j^0(T)/R_0 T]. \quad (3.34)$$

Подставим в выражение (3.30) вместо парциальных давлений p_q числа молей n_q , которые, на основании (3.20), равны:

$$n_q = N \frac{p_q}{p}, \quad (3.35)$$

где

$$N = \sum n_q.$$

В результате получим систему l уравнений, выражающих условия химического равновесия (закон действующих масс),

$$n_j = \frac{(p/N)^{\sum a'_{ij}-1}}{K_j^0(T)} \prod_i n_i^{a'_{ij}}, \quad (3.36)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, l.$$

При наличии конденсированных веществ в смеси парциальные давления этих веществ принимают равными давлениям насыщенного пара конденсированных веществ. Это является следствием введенных ранее допущений (см. § 1). Величина давления насыщенного пара p_j^s может быть найдена из условия равенства химического потенциала одного и того же вещества в газовой и конденсированной фазах:

$$\mu_q^s = \mu_{qs}, \quad (3.37)$$

откуда

$$p_q^s = \exp \{ [S_q^0(T) - S_{qs}^0(T)]/R_0 - [I_q^0(T) - I_{qs}^0(T)]/R_0 T \}. \quad (3.38)$$

Уравнение закона действующих масс для газовой фазы конденсированного вещества записывается в виде (3.36).

3.2. Уравнения сохранения вещества и электронейтральности

Уравнения сохранения вещества выражают условие равенства количества атомов i -го химического элемента в продуктах сгорания и в топливе. Для гетерогенной смеси эти уравнения имеют вид

$$\sum_q a_{iq} (n_q + n_{qs}) - b_{iT} = 0, \quad (3.39)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, m-1,$$

где a_{iq} — количество атомов i -го вида в одном моле вещества q ,

b_{iT} — количество атомов i -го вида в одном моле топлива, индекс s относится к числу молей вещества q в конденсированном состоянии.

Для веществ, присутствующих и в газовом и в конденсированном состоянии, число молей в газовой фазе является известной функцией температуры:

$$n_q^s = \frac{N}{p} \exp \{ [S_q^0(T) - S_{qs}^0(T)]/R_0 - [I_q^0(T) - I_{qs}^0(T)]/R_0 T \}. \quad (3.40)$$

Уравнение электронейтральности системы (сохранения заряда) без учета возможного присутствия заряженных конденсированных частиц записывается в виде:

$$\sum a_{eq} n_q = 0, \quad (3.41)$$

где a_{eq} — кратность ионизации.

3.3. Уравнение нормировки

Уравнение нормировки

$$\sum x_q = 1 \quad (3.42)$$

выражает условие равенства суммарного числа молей газовой фазы некоторой величине N , пропорциональной массе топлива:

$$\sum n_q - N = 0. \quad (3.43)$$

Для идеальной смеси уравнение (3.42) является выражением закона Дальтона

$$\sum p_q - p = 0. \quad (3.44)$$

Таким образом, для определения $q+1$ неизвестных (n_q , n_{qs} , N) необходимо решить систему нелинейных уравнений (3.36), (3.39), (3.41) и (3.43) порядка $q+1$. Система уравнений имеет единственное решение [188], которое при известном составе топлива b_{iT} определяется только температурой и давлением.

На расчет гетерогенных систем накладываются некоторые ограничения правило фаз, которое, как известно, записывается в виде

$$r = q - \Phi + 2 - R, \quad (3.45)$$

где r — количество термодинамических степеней свободы;

Φ — число фаз, то есть число частей системы, обладающих однородным составом и разделенных физической границей;

R — число независимых химических реакций в системе.

В уравнениях (3.36), (3.39), (3.41) и (3.43) необходимы термодинамическими степенями

свободы являются p и T , то есть $r = 2$, число индивидуальных веществ q равно $l + m$, число независимых химических реакций $R = l$. Это обуславливает равенство

$$\Phi = m, \quad (3.46)$$

то есть число фаз не должно превышать число элементов, из которых образована система.

Без учета образования растворов каждое вещество в конденсированном состоянии образует новую фазу. Так как одна из фаз является газообразной, то число конденсированных фаз Φ_s для случая $r = 2$ не должно превышать $(m - 1)$

$$\Phi_s \leq m - 1. \quad (3.47)$$

Глава IV

МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Определение равновесного состава является частью многих задач высокотемпературной энергетики и характеризуется большим разнообразием методов расчета. Основы многих методов даны в первенствующих работах Ванничева [81], Глушко [144], Зельдовича [189], Болгарского [71, 72], Якайтиса [490, 491].

В этих работах разрабатывались так называемые частные, приспособленные для решения конкретных задач, методы. Опыт их применения послужил основой создания общих методов.

Широкое внедрение электронной вычислительной техники в значительной мере стимулировало развитие методов расчета равновесного состава. В ранних работах применялся формальный перенос частных методов на ЭВМ. В более поздних работах созданы общие методы расчета, приспособленные для решения широкого круга задач.

Среди многих задач высокотемпературной энергетики важное место занимает исследование свойств рабочего тела и процессов в двигателях летательных аппаратов. Необходимым этапом такого исследования является расчет равновесного состава. Поэтому наиболее полные сведения о методах расчета состава можно найти в работах по теории и проектированию ракетных двигателей, например, [6, 17, 25, 44, 71, 72, 190, 306, 319, 320, 369, 387, 391, 987]. Эти вопросы рассматриваются также в специальных обзорах и работах, посвященных исследованию процессов при высокой температуре [7, 77, 112, 133, 292, 354, 370, 399, 444—446, 555, 647, 712, 765, 920, 951А, 1031], некоторых работах по химии, металлургии, ядер-

ной энергетике и т. п. [4, 101, 140, 272, 280, 418, 688], трудах конференций [427, 500, 797, 798].

В данной главе рассматриваются основные, наиболее часто применяемые методы расчета равновесного состава. Все иллюстрации методов даны для гомогенной неионизованной смеси, так как учет конденсированной фазы и ионизации не меняет принципиальной основы методов.

Для того, чтобы теоретические разработки метода расчета реализовать в экономичной и работоспособной в широком диапазоне заданных условий программе для ЭВМ, необходимо выполнить громадный объем расчетно-исследовательской работы. Предсказываемые теоретически возможности метода могут не подтвердиться в реальной программе для ЭВМ. Поэтому в главе рассматриваются лишь те методы, на основе которых были созданы соответствующие программы для ЭВМ. Однако даже в этом случае количество опубликованных работ оказывается весьма значительным. В первом выпуске Справочника приводятся лишь наиболее доступные и достаточно типичные для того или иного рассматриваемого метода расчета работы. Работы, посвященные расчету конкретных составов, в данном выпуске Справочника практически не рассматриваются. Они будут приведены в последующих выпусках, содержащих результаты расчета свойств продуктов сгорания различных топлив.

Система уравнений для определения равновесного состава может быть получена на основе двух положений: а) с использованием констант равновесия, б) с использованием ми-

нимума термодинамического потенциала. Эти положения могут быть приняты за основу классификации. Однако в данной главе принята иная, в известном смысле произвольная классификация: частные методы расчета, методы ступенчатого определения равновесия и интегрирования рассматриваются отдельно, хотя все они в основе своей используют константы равновесия. При такой классификации выделены варианты расчета, наиболее типичные, по мнению авторов, для каждого из методов.

§ 1. ЧАСТНЫЕ МЕТОДЫ

Наиболее традиционными методами расчета длительное время являлись методы итерации, подбора или приведения к уравнению высокого порядка (исключения неизвестных).

Большинство частных методов расчета использовалось до широкого внедрения электронной вычислительной техники. Поэтому опыт и интуиция вычислителя, правильный учет частных особенностей задачи имели решающее значение. С появлением электронной вычислительной техники частные методы расчета длительное время использовались и продолжают использоваться, например, [545, 736, 926, 1002, 1067], однако область их применения становится все более ограниченной.

Для решения задач настоящего Справочника частные методы не могут быть применены, в основном, по следующим причинам.

1. Форма записи уравнений химического равновесия не единообразна.

Набор уравнений диссоциации комплектуется в зависимости от химического состава топлива, температуры и давления, и, как правило, ограничен.

Уравнения сохранения вещества, записываемые в относительной форме, усложняют алгоритм решения задачи на ЭВМ при распространении методов на расчет произвольных по химическому составу систем.

2. Необходимо задание «хорошего» начального приближения. Например, для метода итерации в начальном приближении нельзя принимать равными нулю парциальные давления тех индивидуальных веществ, концентрация которых в смеси значительна. В противном случае решение не может быть получено [189].

3. Нет надежной сходимости методов.

Большинство частных методов приводит к решению лишь в ограниченной области значений начальных параметров. Поскольку большинство частных методов предназначалось для ручного счета, для успешного их использования необходим опытный вычислитель, способный найти области применения того или ино-

го метода, а в ходе расчета прибегнуть к тем или иным приемам для получения решения.

4. В связи с ограниченными областями применения методов по исходным составам и значениям p и T необходима разработка многих вариантов программ для ЭВМ, что снижает эффективность использования вычислительной техники [661].

В настоящем Справочнике не представляется возможным указать все работы, где применялись те или иные варианты частных методов. Наиболее доступными из них являются работы [81, 114, 148—150, 165, 187, 189, 223, 258, 272, 279, 301, 320, 387, 448, 545, 642, 682, 690, 707, 736, 775, 786—790, 792, 793, 826, 903, 908, 926, 1002, 1013, 1067].

Ниже дается краткое описание наиболее употребительных частных методов расчета химического равновесия.

1.1. Метод исключения неизвестных

Метод исключения неизвестных может быть использован при небольшом количестве неизвестных в системе уравнений химического равновесия. Последовательно исключая неизвестные, можно привести систему уравнений к уравнению высокого порядка с одним неизвестным. Решение этого уравнения позволяет найти величину искомого, а затем по связям найденного искомого с остальными неизвестными определить их значения.

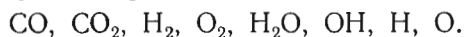
Этот способ практически непригоден для химических топлив, содержащих четыре и более химических элементов, так как конечное уравнение и прямые связи между неизвестными получаются весьма сложными.

В качестве примера применения метода исключения неизвестных можно назвать работы [114, 279].

1.2. Метод проб и ошибок

Метод проб и ошибок применим для относительно простых по составу смесей. Каждый конкретный вариант смеси требует специального рассмотрения.

Рассмотрим, например, схему вычисления этим методом парциальных давлений продуктов сгорания углеводородов в кислороде при заданных температуре и давлении. Из числа возможных индивидуальных веществ продуктов сгорания ограничимся основными:



Одним из вариантов системы уравнений может быть следующий:

$$\frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = K_1(T), \quad (4.1)$$

$$\frac{p_{\text{OH}} p_{\text{H}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_2(T), \quad (4.2)$$

$$\frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = K_3(T), \quad (4.3)$$

$$\frac{p_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2}} = K_4(T), \quad (4.4)$$

$$\frac{p_{\text{O}}^2}{p_{\text{O}_2}} = K_5(T), \quad (4.5)$$

$$\frac{2p_{\text{H}_2\text{O}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} = a, \quad (4.6)$$

$$\frac{2p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + 2p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} = b, \quad (4.7)$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} + p_{\text{O}} = p, \quad (4.8)$$

где a, b — константы, характеризующие химический состав топлива.

Зададим произвольно значения p_{H_2} и p_{O_2} . В таком случае величины парциальных давлений остальных индивидуальных веществ можно вычислить по схеме:

$$p_{\text{H}} = K_4(T) \sqrt{p_{\text{H}_2}}, \quad p_{\text{O}} = K_5(T) \sqrt{p_{\text{O}_2}};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2} \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{K_3(T)}}, \quad p_{\text{OH}} = p_{\text{H}_2\text{O}} \frac{K_2(T)}{p_{\text{H}}};$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{2p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}}}{a \left(1 + \sqrt{\frac{K_1(T)}{p_{\text{O}_2}}} \right)},$$

$$p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2} \sqrt{\frac{K_1(T)}{p_{\text{O}_2}}}.$$

Значения p_{H_2} и p_{O_2} удобно варьировать попеременно, используя для контроля уравнения (4.7) и (4.8). Могут быть использованы различного рода графические зависимости, например, [909].

При использовании метода проб и ошибок необходимо предварительно оценить каким-либо способом порядок тех парциальных давлений, значения которых варьируются. В противном случае число приближений резко возрастает.

Различные варианты применения метода проб и ошибок рассматриваются в работах [71, 81, 165, 189, 545, 642, 736, 903, 926, 1002, 1067].

1.3. Метод итераций

При расчете методом итераций индивидуальные вещества продуктов сгорания в зависимости от ожидаемой или оцениваемой [41] величины парциального давления делятся на

две группы. В первую группу включаются индивидуальные вещества, содержание которых в продуктах сгорания преобладает, во вторую — все остальные. В нулевом приближении парциальные давления веществ второй группы принимаются равными нулю и соответствующие уравнения закона действующих масс исключаются из системы уравнений. Решается система уравнений химического равновесия, составленная лишь для веществ первой группы, а затем по связям между веществами первой и второй групп уточняются величины парциальных давлений для веществ второй группы. Неоднократное повторение этой процедуры в большинстве случаев приводит к решению.

Примеры применения метода итераций показаны в работах [81, 223, 766, 767].

§ 2. МЕТОД СТУПЕНЧАТОГО РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЯ

Метод ступенчатого расчета равновесия в определенном смысле обобщает большинство предложенных частных методов. Один из первых вариантов этого метода, предназначенный для ручного счета, предложен в 1952 году Ваничевым (описание метода приведено в работе [228]. В последующих работах Буждана [78], Вилларса [1056], Круиза [628] и Скалли [978] представлены усовершенствованные варианты этого метода, ориентированные на применение ЭВМ.

Для несложных по элементарному составу топлив метод ступенчатого расчета равновесия является достаточно эффективным. Основное достоинство метода — хорошая сходимость, обеспечивающая в большинстве случаев получение решения. Однако при большом количестве неизвестных в системе уравнений алгоритм задачи усложняется и время решения существенно увеличивается, особенно при нерациональном выборе независимых (преобладающих) компонентов системы.

Рассмотрим существо метода на конкретном примере. Пусть имеется система, включающая химические элементы В, F, H, Cl. В заметных количествах возможно присутствие следующих газообразных индивидуальных веществ: В, F, H, Cl, H₂, HCl, HF, BF, BF₃, BCl.

Можно ожидать, что в более значительных количествах присутствуют вещества: HCl, Cl, HF, BF. Величины парциальных давлений этих веществ следует определять из линейных уравнений материального баланса и закона Дальтона, а остальные парциальные давления — из уравнений закона действующих масс. Система уравнений равновесия может иметь такой вид:

$$p_{BF_2} = K_1 \frac{p_{BF} p_{HF}^2 p_{Cl}^2}{p_{HCl}^2}, \quad (4.9)$$

$$p_H = K_2 \frac{p_{HCl}}{p_{Cl}}, \quad (4.10)$$

$$p_F = K_3 \frac{p_{HF} p_{Cl}}{p_{HCl}}, \quad (4.11)$$

$$p_{H_2} = K_4 \frac{p_{HCl}^2}{p_{Cl}^2}, \quad (4.12)$$

$$p_B = K_5 \frac{p_{BF} p_{HCl}}{p_{Cl} p_{HF}}, \quad (4.13)$$

$$p_{BCl} = K_6 \frac{p_{BF} p_{HCl}}{p_{HF}}, \quad (4.14)$$

$$p_F + p_{BF} + 3p_{BF_2} + p_{HF} - a(p_H + 2p_{H_2} + p_{HCl} + p_{HF}) = 0, \quad (4.15)$$

$$p_B + p_{BCl} + p_{BF} + p_{BF_2} - b(p_H + 2p_{H_2} + p_{HCl} + p_{HF}) = 0, \quad (4.16)$$

$$p_{Cl} + p_{BCl} + p_{HCl} - c(p_H + 2p_{H_2} + p_{HCl} + p_{HF}) = 0, \quad (4.17)$$

$$p_B + p_H + p_{Cl} + p_F + p_{H_2} + p_{BCl} + p_{BF} + p_{HCl} + p_{HF} + p_{BF_2} = p, \quad (4.18)$$

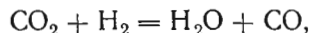
где a, b, c — константы, характеризующие химический состав топлива.

Зададимся каким-нибудь исходным составом, удовлетворяющим линейным уравнениям и имеющим физический смысл. Представим теперь, что в смеси принятого состава может протекать лишь одна из реакций, например, первая. Тогда совместное решение уравнений (4.9), (4.15)–(4.18) в принципе позволяет найти тем или иным методом уточненное значение величин p_{BF_2} , p_{HF} , p_{Cl} , p_{HCl} , p_{BF} .

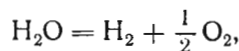
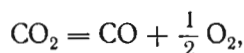
Для нахождения следующего приближения представим себе, что в системе может протекать лишь вторая реакция (4.10). Это дает возможность уточнить значение p_H , а также p_{HF} , p_{Cl} , p_{HCl} , p_{BF} . Далее последовательно находим: в третьем приближении — p_F , в четвертом — p_{H_2} , в пятом — p_B , в шестом — p_{BCl} , каждый раз одновременно уточняя p_{HF} , p_{Cl} , p_{HCl} , p_{BF} . Затем весь процесс повторяется снова, и так далее, пока состав не будет удовлетворять всем уравнениям равновесия.

Достоинством метода является то, что изменение состава, получаемое при рассмотрении отдельной реакции равновесия, обязательно приближает нас к равновесию. Это можно показать, если рассмотреть изменение величины приведенного термодинамического потенциала Φ_T^* , которая в каждом приближении уменьшается.

Аналогичный метод расчета равновесного состава предложен в работах Вилларса [1056] и Круиза [628]. В частности, в работе [1056] показана существенная зависимость скорости сходимости от формы записи уравнений химических реакций. Так, включение в систему уравнений равновесия для продуктов сгорания пороха JPN реакции водяного пара



являющейся линейной комбинацией уравнений



изменило скорость сходимости примерно в 30 раз (число итераций сократилось с 2000 до 60).

В работе [628] в процессе счета производится автоматический выбор преобладающих компонентов, что улучшает сходимость метода. Для корректировки величин парциальных давлений к уравнениям закона действующих масс применяется метод Ньютона.

Несколько иной вариант метода ступенчатого расчета равновесия предложен Скалли [978] и в работе [510]. Так же, как и в методе Ваничева, в работе [978] последовательно решаются две системы уравнений вида:

$$\left. \begin{aligned} n_i &= b_{iT} - \sum_j a_{ij} n_j, \\ \sum_q n_q &= N = 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.19)$$

$$n_j = \frac{(p/N) \sum_i a'_{ij} - 1}{K_j^0(T)} \prod_i n_i^{a'_{ij}}. \quad (4.20)$$

Однако постепенное сведение к равновесию осуществляется последовательным уменьшением величин n_i независимых компонентов от начальных значений n_i^0 , равных b_{iT} . В ходе расчета уменьшается до минимального значения лишь одна величина n_i , например, n_1 , остальные при этом остаются неизменными. Затем аналогичный расчет выполняется для чисел молей n_2, n_3 и т. д.

В более поздних работах Смита и Миссена [999, 1000] быстрое действие метода ступенчатого расчета равновесия увеличено введением коэффициента сходимости и улучшением начального приближения, задаваемого на основе линейного программирования.

§ 3. ОБЩИЕ МЕТОДЫ, ИСПОЛЬЗУЮЩИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Наиболее удобным и эффективным для применения на ЭВМ методом решения системы уравнений химического равновесия является

метод Ньютона. Это подтверждается как многолетним опытом авторов, так и многочисленными расчетами, выполненными другими исследователями.

Для решения системы нелинейных уравнений каждая функция записывается через начальные значения корней уравнений и поправки к ним и раскладывается в ряд Тейлора по степени не выше первой. Таким образом, система нелинейных уравнений приводится к системе уравнений, линейных относительно поправок. Решение системы линейных уравнений позволяет определить поправки к неизвестным и уточнить значения корней. Затем расчет повторяется с новыми значениями неизвестных до достижения необходимой точности.

Одними из первых работ, в которых использовался метод линеаризации, во многом аналогичный методу Ньютона, являются монографии Зельдовича и Полярного [189], Ваничева [81]. В этих работах искомые значения парциальных давлений записывались в виде суммы их приближенных значений и соответствующих поправок. Если пренебречь квадратами и более высокими степенями поправок, а также их произведениями, то после подстановки искомых давлений в исходную систему уравнений можно получить линейную систему уравнений.

В последующих работах способ применения метода Ньютона, как наиболее эффективного пути решения систем алгебраических уравнений, был в той или иной мере усовершенствован в смысле обобщения формы записи исходных уравнений, выбора формы представления неизвестных, преобразования уравнений. Различные варианты применения метода Ньютона рассматриваются в работах [6, 17, 23, 25, 333, 349, 351, 353, 384, 400, 548, 566, 621A, 622—624, 772, 942, 1036], многие из этих вариантов специально ориентированы на применение ЭВМ, например, [6, 17, 23, 25, 333, 349, 351, 353, 400, 621A, 622—624, 772].

Наиболее типичными для данного метода решения работами являются работы Алемасова и Тишина [21, 23, 24], Ступоченко, Стаханова, Самуйлова, Плешанова, Рождественского [333, 349, 351, 400], Алемасова, Тишина, Дрегаллина [6, 17, 25], Хаффа, Гордона, Моррелл [772], Крампела, Баррера, Лемэтра [621A, 622—624]. Частные особенности этих и других аналогичных работ рассматриваются ниже.

Предложены различные варианты записи системы уравнений химического равновесия, цель которых — улучшение сходимости метода Ньютона и повышение экономичности расчетов. Основные различия между этими вариантами сводятся к следующему.

1. Форма записи уравнений

Возможны следующие варианты записи уравнений сохранения вещества: а) относительная форма уравнений (запись в виде уравнений материального баланса), б) абсолютная форма уравнений.

В первом случае система уравнений материального баланса может иметь, например такой вид:

$$\frac{\sum_q a_{iq} n_q}{\sum_q a_{kq} n_q} = \frac{g_i}{g_k} \frac{\mu_k}{\mu_i}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m-1, \quad (4.21)$$

где g_i, g_k — весовые доли химических элементов i и k в топливе;

μ_i, μ_k — атомные веса этих элементов.

Как видно, в этом случае порядок системы уравнений химического равновесия понижается на единицу.

Относительная форма уравнений сохранения вещества является традиционной для большинства частных методов, применяется она и в работах, описывающих общие методы, например, [333, 400]. Особых преимуществ относительная форма записи уравнений сохранения вещества не имеет.

Возможен и несколько иной вариант записи уравнений (4.21), применяемый, например, в работе [1081]:

$$\frac{\sum_q a_{iq} n_q}{\sum_i \sum_q a_{iq} n_q} = r_i, \quad (4.22)$$

где r_i — мольная доля i -го элемента в топливе.

При записи уравнений сохранения вещества в абсолютной форме наиболее распространены такие варианты:

вариант, предложенный Хаффом, Гордоном и Моррелл [772],

$$\sum_q a_{iq} n_q = M_T b_{iT}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (4.23)$$

вариант, предложенный Бринкли [77],

$$\sum_j a'_{ij} n_j + n_i = b_{iT}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (4.24)$$

где индекс j — относится к зависимому компоненту,

q — к любому индивидуальному веществу смеси,

i — к независимому компоненту.

В уравнениях (4.23) неизвестное количество молей топлива M_T выбирают таким, чтобы выполнялись равенства:

$$\left. \begin{aligned} N &= p, \\ n_q &= p_q. \end{aligned} \right\} \quad (4.25)$$

В этом случае $b_{i\tau}$ — количество атомов i -го вида в условной молекуле топлива.

В уравнениях (4.24) в качестве независимых используются преобладающие компоненты, суммарное число молей смеси является неизвестным. Для определения количества i -го преобладающего компонента в топливе $\bar{b}_{i\tau}$ решается специальная система уравнений [77].

Запись уравнений сохранения вещества в абсолютной форме широко используется, например, в работах [6, 17, 25, 77, 621А, 622—624, 772], в некоторых случаях уравнения вида (4.23) логарифмируются [6, 17, 25, 772].

2. Форма неизвестных

В качестве неизвестных в системе уравнений химического равновесия могут быть приняты: а) парциальные давления (числа молей) [384], б) логарифмы парциальных давлений (чисел молей) [17, 23, 25, 349, 351, 772], в) мольные доли [333, 400], г) логарифмы мольных долей [353, 621А, 624], д) химические потенциалы индивидуальных веществ [917].

Принимать в качестве неизвестных парциальные давления или мольные доли во многих случаях неудобно, так как при малых значениях их или при обращении в процессе счета в машинный ноль решение не достигается или теряет необходимую точность. В этом отношении преимущество имеют методы, использующие в качестве неизвестных логарифмы парциальных давлений (чисел молей) или мольных долей, всегда сохраняющих конечные значения.

3. Выбор независимых компонентов

Как видно из системы уравнений химического равновесия, в общем случае для расчета должны быть заданы две матрицы:

$[a'_{ij}]$ — матрица стехиометрических коэффициентов и

$[a_{iq}]$ — матрица элементарного состава индивидуальных веществ смеси.

При выборе атомов в качестве независимых компонентов системы эти матрицы совпадают, то есть

$$[a'_{ij}] = [a_{iq}]. \quad (4.26)$$

В этом случае существенно упрощается программа расчета на ЭВМ, однако должны быть предусмотрены специальные меры, гарантирующие сходимость метода Ньютона. Наиболее полно эти вопросы рассмотрены в работах авторов Справочника [6, 17, 23, 25]. Ориентация на атомы широко используется в расчетах состава продуктов сгорания топлив, например, [6, 17, 23, 353, 384, 772].

При выборе в качестве независимых произвольного набора преобладающих компонентов система уравнений равновесия может включать как коэффициенты обеих матриц $[a_{ij}]$ и $[a'_{ij}]$, например, [349, 351], так и только коэффициенты матрицы $[a'_{ij}]$ [77, 333, 400, 621А]. В последнем случае необходимо либо специальное преобразование уравнений сохранения вещества [321, 333, 400], либо преобразование условной формулы топлива [77].

Для преобразования уравнений сохранения вещества используются условия сохранения числа атомов при прохождении любой реакции j :

$$a_{ij} = \sum_k a'_{kj} a_{ik}, \quad k = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (4.27)$$

где индекс k — относится к независимым компонентам.

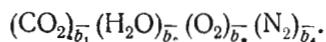
Эти условия подставляются затем в уравнения материального баланса [333, 400].

Для преобразования условной формулы топлива составляется следующая система линейных уравнений [77]:

$$\sum_k \bar{b}_{k\tau} = 1, \quad (4.28)$$

$$\sum_k a_{ik} \bar{b}_{k\tau} = \left(\frac{b_{i\tau}}{b_{m\tau}} \right) b_{m\tau}. \quad (4.29)$$

Решение этой системы уравнений позволяет выразить величины $\bar{b}_{i\tau}$ в функции отношения $b_{i\tau}/b_{m\tau}$. Например, если топливо задано условной формулой вида $C_{b_1}H_{b_2}O_{b_3}N_{b_4}$ и в качестве независимых компонентов выбраны CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 , то новый вариант условной формулы запишется в форме:



При использовании в качестве независимых произвольного сочетания преобладающих компонентов необходимо задать алгоритм их выбора и процедуру перехода от матрицы коэффициентов $[a_{ij}]$ к матрице $[a'_{ij}]$. Этот переход может быть сделан либо с привлечением известных соотношений линейной алгебры, либо по формулам (4.27). В первом случае возникает необходимость в определении коэффициентов обратной матрицы [349, 351, 621А], во втором — необходимо решение $(q-m)$ систем линейных уравнений вида (4.27). В обоих случаях необходима разработка простого алгоритма исключения линейной комбинации векторов преобладающих компонентов, а также автоматическое изменение программы для ЭВМ при возможном понижении порядка системы уравнений для некоторого набора преобладающих компонентов. Некоторые из этих вопросов рассмотрены в работе [562].

Как видно, в программах, обеспечивающих автоматизированный выбор преобладающих компонентов в качестве независимых, необходимо предусматривать решение ряда задач, не связанных непосредственно с решением уравнений химического равновесия. Такое усложнение программ оправдано, по мнению ряда авторов, улучшением сходимости метода Ньютона. В то же время, многолетний опыт авторов Справочника [6, 17, 23, 25] свидетельствует об успешном применении в расчетах равновесного состава продуктов сгорания топлив алгоритма, в котором в качестве независимых компонентов выбираются атомы.

Обычно метод Ньютона применяется либо к полной системе уравнений, либо порядок системы перед применением метода Ньютона понижается исключением уравнений закона действующих масс. Эти варианты рассматриваются ниже.

3.1. Линеаризация полной системы уравнений

В этом случае метод Ньютона применяется к полной системе уравнений химического равновесия, состоящей из уравнений закона действующих масс, сохранения вещества и закона Дальтона (нормировки). Применяя метод Ньютона к этим уравнениям, получим систему уравнений, линейных относительно поправок Δ_q . Оптимальным сочетанием выбора неизвестных (парциальные давления, мольные доли, логарифмы парциальных давлений и т. д.) и формы записи исходных уравнений можно представить наиболее простой вариант записи линеаризованных уравнений закона действующих масс в виде [17, 25, 772]:

$$\Delta_j^{(r+1)} - \sum_i a_{ij} \Delta_i^{(r+1)} = - \left(\ln n_j^{(r)} - \sum_i a_{ij} \ln n_i^{(r)} + \ln K_j \right). \quad (4.30)$$

Для системы уравнений этого вида целесообразно выбрать следующий, наиболее удобный при выполнении расчетов, порядок расположения уравнений и неизвестных.

Уравнения:

- а) закона действующих масс;
- б) сохранения вещества;
- в) закона Дальтона (нормировки).

Неизвестные:

- а) Δ_j — для зависимых компонентов в той же последовательности, что и уравнения закона действующих масс;
- б) Δ_i — для независимых компонентов в той же последовательности, что и уравнения сохранения вещества;
- в) Δ_M (Δ_N).

Рациональная форма расположения уравнений существенно упрощает их решение и практически сводит это решение к определению неизвестных линейной системы порядка $(m+1)$. Эти вопросы подробно рассматриваются в следующих главах Справочника.

Рассматриваемый вариант решения широко используется в расчетах. В качестве примера можно назвать следующие работы: [400] — неизвестные — мольные доли; [6, 17, 23, 25, 221, 222, 772, 873] — неизвестные — логарифмы парциальных давлений.

3.2. Исключение уравнений закона действующих масс

Широкое применение находит метод, основанный на исключении уравнений закона действующих масс [107, 349, 351, 353, 384, 564]. Система уравнений получается подстановкой величин из уравнений закона действующих масс в уравнения сохранения вещества и закона Дальтона (нормировки). При ориентации на атомы и введении неизвестной величины M_T система уравнений может иметь следующий вид:

$$\sum_j a_{ij} \exp \left(\sum_i a_{ij} \ln n_i - \ln K_j \right) + n_i = M_T b_{iT}, \quad (4.31)$$

$$\sum_j \exp \left(\sum_i a_{ij} \ln n_i - \ln K_j \right) + \sum_i n_i = p. \quad (4.32)$$

Порядок системы уравнений (4.31) — (4.32) равен $(m+1)$, он может быть понижен до m путем записи уравнений сохранения вещества в относительной форме [351, 353].

К системе уравнений (4.31) — (4.32) применяется метод Ньютона.

Конкретный вид системы уравнений (4.31) — (4.32) может быть различным в зависимости от применяемой формы неизвестных: парциальных давлений [384], логарифмов чисел молей [349, 351], мольных долей [400], логарифмов мольных долей [353, 621A]; от формы записи исходных уравнений [349, 351, 353]; от выбора независимых компонентов (преобладающие компоненты — [349, 351, 621A, 624], атомы — [353]).

Как показывает практика расчетов [351, 353], сходимость метода Ньютона более надежна при использовании в системе логарифмических величин неизвестных.

Для обеспечения сходимости, кроме такого традиционного приема, как срезание величины поправок Δ_q , иногда используется специальная организация последовательности расчетов. Так, в работе Ртищевой и Воробьева [353] расчет начинается при высоких температурах и постепенным понижением температуры с привлечением экстраполяции состава до-

водится до расчета при заданной температуре.

Весьма близким к рассматриваемому методу является алгоритм решения, применяемый в работах [271, 384, 400, 599, 817]. В этих работах не делается непосредственной подстановки уравнений закона действующих масс в уравнения сохранения вещества. Алгоритм решения предполагает вычисление парциальных давлений [384] (логарифмов парциальных давлений [271, 599, 817], мольных долей [400]) для зависимых компонентов по уравнениям закона действующих масс. Однако при применении метода Ньютона к уравнениям сохранения вещества для вычисления производной вида $(\partial n_j / \partial n_i)$ (j, i — зависимые и независимые компоненты) используются уравнения закона действующих масс.

По объему вычислительных операций рассматриваемый метод практически равноценен методу линеаризации полной системы уравнений, если в последнем используется рациональная форма расположения уравнений и неизвестных. Опубликованные данные не позволяют сделать каких-либо выводов о сравнительной экономичности этих двух методов.

§ 4. ОБЩИЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА МИНИМИЗАЦИИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Теоретической основой данных методов являются вариационные принципы химической термодинамики, которые кратко рассматриваются ниже [386, 646, 665, 888].

Как известно, при постоянных температуре и давлении термодинамический потенциал системы G (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия Гиббса) в условиях равновесия минимален. Термодинамический потенциал для смеси идеальных газов из q индивидуальных веществ может быть записан следующим образом:

$$G = \sum_q n_q G_q = \sum_q n_q (\mu_q^0 + R_0 T \ln p_q), \quad (4.33)$$

где $p_q = \frac{n_q}{N} p$ — парциальное давление.

Более удобным в расчетах является применение функции

$$F(n_q) = \frac{G}{R_0 T} = \sum_q n_q \left(c_q + \ln \frac{n_q}{N} \right), \quad (4.34)$$

где

$$c_q = \frac{\mu_q^0}{R_0 T} + \ln p. \quad (4.35)$$

Первый вариационный принцип термодинамики может быть сформулирован следующим образом: из всех допустимых значений чисел молей n_q те из них, которые минимизируют

термодинамический потенциал системы, соответствуют равновесным значениям.

Математически этот принцип выражается системой уравнений:

$$F(n_q) = \sum_q n_q \left(c_q + \ln \frac{n_q}{N} \right) = [F(n_q)]_{\min}, \quad (4.36)$$

$$\sum_q a_{iq} n_q = b_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots m, \quad q = 1, 2, 3, \dots l + m, \quad (4.37)$$

$$\sum_q n_q = N. \quad (4.38)$$

Введем в рассмотрение новую переменную u_i ($i = 1, 2, 3, \dots m$), представляющую собой безразмерную энергию, вносимую каждым независимым компонентом (для простоты — атомом). Ряд значений u_i можно считать допустимыми, если суммарный вклад энергии отдельных атомов в молекулу не превышает термодинамического потенциала

$$\sum_i a_{ij} u_i \leq c_j + \ln \frac{n_j}{N}. \quad (4.39)$$

Теперь может быть сформулирован следующий, второй вариационный принцип термодинамики: из всех допустимых значений величины энергий u_i те из них, которые максимизируют суммарный вклад энергии отдельных атомов в систему, соответствуют равновесным значениям u_i .

Таким образом, в условиях равновесия справедливо равенство

$$\sum_i b_i u_i = \sum_q n_q \left(c_q + \ln \frac{n_q}{N} \right), \quad (4.40)$$

которое с помощью уравнений (4.37), (4.38) и неравенства (4.39) можно свести к системе уравнений вида

$$\sum_i a_{ij} u_i = c_j + \ln \frac{n_j}{N}. \quad (4.41)$$

Как видно, в этом случае метод решения применяется к следующей системе уравнений

$$\sum_i b_i u_i = \left[\sum_i b_i u_i \right]_{\max}, \quad (4.42)$$

$$\sum_q a_{iq} n_q = b_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots m, \quad q = 1, 2, 3, \dots l + m, \quad (4.43)$$

$$\sum_q n_q = N. \quad (4.44)$$

Реализация рассматриваемых принципов в программах для ЭВМ может быть выполнена различным образом. Наиболее употребительные варианты описываются ниже. В опубликованных работах не приводится достаточно полных данных о сравнительной эффективно-

сти методов констант равновесия и минимума свободной энергии. По-видимому, для массовых расчетов эти методы равноценны.

4. 1. Линейная аппроксимация уравнений

В соответствии с методом Лагранжа для определения экстремума функции нескольких переменных при дополнительных связях между переменными, например, уравнения (4.37) — (4.38), вводят n неопределенных множителей Лагранжа π_i и рассматривают следующую функцию:

$$\Phi(n_q, N) = F(n_q, N) + \sum_i^m \pi_i \left(\sum_q a_{iq} n_q - b_i \right) + \pi_N \left(\sum_q n_q - N \right). \quad (4.45)$$

Необходимые условия минимума функции $\Phi(n_q, N)$ совместно с уравнениями вида (4.37) — (4.38) дают систему уравнений $q+m+1$ порядка для определения $q+m+1$ неизвестных: n_q, N, π_i . В частности, эта система уравнений может иметь следующий вид:

$$c_q + \ln \frac{n_q}{N} + \sum_i \sum_q a_{iq} \pi_i = 0, \quad (4.46)$$

$$\sum_q a_{iq} n_q - b_i = 0, \quad (4.47)$$

$$\sum_q n_q - N = 0, \quad (4.48)$$

где $\pi_N = -1$.

Эта система уравнений может решаться различными методами, в том числе и методом Ньютона.

В качестве примера применения данного метода определения равновесного состава можно назвать работы [386, 738, 1053].

Расчет равновесного состава может быть выполнен и без привлечения множителей Лагранжа. Основой такого метода является второй вариационный принцип термодинамики.

Система уравнений химического равновесия состоит из уравнений вида (4.41), уравнений материального баланса и нормировки [1081]:

$$x_j = \exp \left[- \left(\frac{\mu_j^0}{R_0 T} + \ln p \right) + \sum_i a_{ij} \mu_i \right], \quad j = 1, 2, 3, \dots, q, \quad (4.49)$$

$$\frac{\sum_q a_{iq} x_q}{\sum_i \sum_q a_{iq} x_q} = \frac{b_i}{b} = B_i^0, \quad (4.50)$$

$$\sum_q x_q = 1. \quad (4.51)$$

Подставляя значения x_j в уравнения (4.50) и (4.51) и применяя метод Ньютона к получившейся системе уравнений, запишем

$$\sum_k A_{ik} \Delta u_k = (B_i^0 / B_i) - 1, \quad i, k = 1, 2, 3, \dots, m, \quad (4.52)$$

$$\sum_k b_k \Delta u_k = 1 - \sum_q x_q, \quad (4.53)$$

где

$$A_{ik} = \sum_q (a_{iq} a_{kq} x_q / b_i) - \sum_q a_{kq} D_q x_q / b, \quad (4.54)$$

$$D_q = \sum_i a_{iq}. \quad (4.55)$$

Решение системы линейных уравнений (4.52) — (4.53) позволяет определить величины Δu_k и уточнить значения $u_k^{(r)}$ предыдущего приближения. Начальные значения $u_k^{(0)}$ оцениваются специальными методами [1081].

4.2. Квадратичная аппроксимация уравнений

Данный вариант реализации первого вариационного принципа термодинамики предложен Вайтом, Джонсоном и Данцигом [1082]. В работе Бойтона [550] этот вариант распространен на гетерогенную смесь. Некоторые модификации метода Вайта и сотрудников даны в работах [827, 1085, 1097], а также, как сообщается в статье Зелезника и Гордона [1097], в работах [714, 1098, 1099].

Рассмотрим применение метода на примере решения системы уравнений (4.36) — (4.38). Значения величин в r -ом приближении $n_q^{(r)}$, $N^{(r)}$ будем считать известными. Разложим функцию $F(n_q)$ в окрестности точки $n_q^{(r)}$ в ряд Тэйлора с учетом только квадратичных членов:

$$F[n_q^{(r+1)}] = F[n_q^{(r)}] + \sum_q \left(\frac{\partial F}{\partial n_q} \right) \Delta_q + \frac{1}{2} \sum_q \sum_s \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_q \partial n_s} \right) \Delta_q \Delta_s, \quad (4.56)$$

где частные производные определяются при $n_q = n_q^{(r)}$,

$$\Delta_q = n_q^{(r+1)} - n_q^{(r)}. \quad (4.57)$$

Соответствующее дифференцирование выражения для $F(n_q)$ по n_q позволяет записать

$$\frac{\partial F}{\partial n_q} = c_q + \ln n_q - \ln N, \quad (4.58)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n_q^2} = \frac{1}{n_q} - \frac{1}{N}, \quad (4.59)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial n_q \partial n_s} = -\frac{1}{N}, \quad q \neq s. \quad (4.60)$$

Подставляя величины производных при $n_q = n_q^{(r)}$ в выражение (4.56) и выполняя суммирование, получим

$$F[n_q^{(r+1)}] = F[n_q^{(r)}] + \sum_q \left(c_q + \ln \frac{n_q^{(r)}}{N^{(r)}} \right) \Delta_q + \frac{1}{2} \sum_q n_q^{(r)} \left(\frac{\Delta_q}{n_q^{(r)}} - \frac{\Delta_N}{N^{(r)}} \right)^2, \quad (4.61)$$

$$\text{где } \Delta_N = N^{(r+1)} - N^{(r)}. \quad (4.62)$$

Как видно из выражения (4.61), функция $F(n_q)$ является вогнутой, так как при $n_q > 0$ вторые производные положительны.

Для определения значений $n_q^{(r+1)}$ необходимо найти минимум выражения (4.61) с учетом уравнений (4.37) и (4.38). В соответствии с известной процедурой необходимо найти минимум функции

$$\Phi(n_q) = F(n_q) + \sum_k \left(b_k - \sum_q a_{kq} n_q \right) \pi_k, \quad (4.63)$$

где π_k — множители Лагранжа;
 k — индекс атомарного вещества.

Условию минимума соответствует равенство

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_q} \right) = 0. \quad (4.64)$$

Подставляя в выражение (4.63) значения $F[n_q^{(r+1)}]$, Δ_q , Δ_N и выполняя дифференцирование, запишем

$$\left(c_q + \ln \frac{n_q^{(r)}}{N^{(r)}} \right) + \left[\frac{n_q^{(r+1)}}{n_q^{(r)}} - \frac{N^{(r+1)}}{N^{(r)}} \right] - \sum_k a_{kq} \pi_k = 0. \quad (4.65)$$

Выражение (4.65) позволяет получить расчетную формулу для $n_q^{(r+1)}$ вида

$$n_q^{(r+1)} = n_q^{(r)} \left[\sum_k a_{kq} \pi_k - \left(c_q + \ln \frac{n_q^{(r)}}{N^{(r)}} \right) + \frac{N^{(r+1)}}{N^{(r)}} \right]. \quad (4.66)$$

Для определения множителей Лагранжа π_k необходимо подставить значения $n_q^{(r+1)}$ в уравнения (4.37) и (4.38). В результате получим следующую систему линейных уравнений $(m+1)$ порядка:

$$\begin{aligned} \sum_k r_{ik} \pi_k + b_i \left(\frac{N^{(r+1)}}{N^{(r)}} - 1 \right) &= \\ &= \sum_q a_{iq} n_q^{(r)} \left(c_q + \ln \frac{n_q^{(r)}}{N^{(r)}} \right), \end{aligned} \quad (4.67)$$

$$\sum_k b_k \pi_k = \sum_q n_q^{(r)} \left(c_q + \ln \frac{n_q^{(r)}}{N^{(r)}} \right), \quad (4.68)$$

где

$$r_{ik} = r_{ki} = \sum_q a_{iq} a_{kq} n_q^{(r)}. \quad (4.69)$$

Решение выполняется обычно в следующей последовательности. Задаются величины $n_q^{(r)}$ и $N^{(r)}$, выполняется расчет коэффициентов r_{ik} . Решение системы линейных уравнений (4.67) — (4.68) позволяет найти величину $N^{(r+1)}$ и значения множителей π_k , а по формуле (4.66) находятся уточненные величины $n_q^{(r+1)}$. Однако в практических расчетах величины $n_q^{(r+1)}$ целесообразно определять по формуле вида:

$$n_q^{(r+1)} = n_q^{(r)} + \lambda \Delta_q, \quad (4.70)$$

где коэффициент λ обычно выбирается из условия

$$\sum_q \Delta_q \left[c_q + \ln \left(\frac{n_q^{(r)} + \lambda \Delta_q}{N^{(r)} - \lambda \Delta_N} \right) \right] = 0. \quad (4.71)$$

Применение величины $0 < \lambda \leq 1$ ограничивает изменение неизвестных и обеспечивает при $n_q > 0$ выполнение неравенства

$$\frac{dF(n_q)}{d\lambda} < 0, \quad (4.72)$$

что позволяет «не пропустить» минимум функции.

4.3. Градиентный метод

Градиентный метод (метод наискорейшего спуска) используется для нахождения значений неизвестных $x_1, x_2, x_3, \dots, x_q$, при которых заданная функция принимает минимальное значение. Поэтому процесс отыскания решения системы нелинейных уравнений вида

$$f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n), \quad n = 1, 2, 3, \dots, q \quad (4.73)$$

нужно соответствующим преобразованием уравнений $f(x_n)$ свести к указанной задаче. Можно, например, рассматривать функцию

$$\begin{aligned} \varphi(x_1, x_2, \dots, x_q) &= \\ &= \sum_n [f_n(x_1, x_2, x_3, \dots, x_q)]^2, \end{aligned} \quad (4.74)$$

которая принимает минимальное значение лишь при значениях аргументов, удовлетворяющих всем уравнениям системы (4.73).

Для решения системы уравнений химического равновесия целесообразным является использование рассмотренных выше вариационных принципов.

Если известно r приближение неизвестных для решения системы уравнений (4.73),

то $(r+1)$ приближение находится по соотношению [65]

$$x_q^{(r+1)} = x_q^{(r)} - \lambda^{(r)} \operatorname{grad} \varphi [x_q^{(r)}], \quad (4.75)$$

где $\lambda^{(r)}$ — корень уравнения

$$\varphi \{x_q^{(r)} - \lambda^{(r)} \operatorname{grad} \varphi [x_q^{(r)}]\} = 0. \quad (4.76)$$

Выбор направления изменения неизвестных, например, чисел молей $dn_q/d\lambda$ может быть эффективно сделан на основе работ Нафтали [885—887] следующим образом.

Как известно, полный дифференциал термодинамического потенциала при $p, T = \text{const}$ равен:

$$dG = \sum_q \mu_q dn_q, \quad (4.77)$$

где изменение чисел молей dn_q в результате всех проходящих в системе реакций может быть подсчитано по формуле

$$dn_q = \sum_j a'_{qj} d\xi_j. \quad (4.78)$$

Степень завершенности (полноты) реакции $d\xi_j$ может быть выбрана произвольно, в частности равной

$$d\xi_j = -\Delta G_j d\lambda, \quad (4.79)$$

где ΔG_j — изменение термодинамического потенциала в ходе реакции j :

$$\Delta G_j = \sum_q a'_{qj} \mu_q. \quad (4.80)$$

Подставим в формулу (4.78) равенства (4.79) и (4.80). В результате получим:

$$\frac{dn_q}{d\lambda} = - \sum_k \varepsilon_{qk} \mu_k, \quad k = 1, 2, 3, \dots, q, \quad (4.81)$$

где

$$\varepsilon_{qk} = \sum_j \sum_q a'_{qj} a'_{kj}. \quad (4.82)$$

Матрица коэффициентов $[\varepsilon_{qk}]$ формируется перед началом расчета.

Анализ сходимости различных методов решения системы уравнений химического равновесия дан в работе Кулешова и Европина [275]. В этой работе отмечается надежная сходимость градиентного метода. Однако скорость сходимости существенно падает при приближении к решению, поэтому градиентный метод рекомендуется использовать в сочетании с методом Ньютона.

§ 5. МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО ИНТЕГРИРОВАНИЯ

Специальными преобразованиями система нелинейных уравнений химического равновесия может быть приведена к системе обычно-

венных дифференциальных уравнений с последующим их численным интегрированием.

Основные варианты применяемых методов рассматриваются ниже.

5.1. «Кинетический» метод

«Кинетический» метод определения равновесного состава предложен Ваничевым. Описание метода приведено в работе [228]. Идея метода состоит в замене степенных алгебраических уравнений закона действующих масс дифференциальными уравнениями кинетики с последующим их численным решением. Линейные уравнения сохранения вещества и закона Дальтона используются совместно с дифференциальными.

Рассмотрим применение метода для определения равновесного состава системы, образованной из химических элементов С, Н, О. Из числа возможных индивидуальных веществ продуктов сгорания ограничимся следующими: CO , CO_2 , H_2 , O_2 , H_2O , OH , H , O .

Одним из вариантов системы уравнений равновесия может быть система (4.1) — (4.8).

Заменяем систему уравнений следующей «кинетической» системой:

$$\frac{dp_{\text{CO}}}{d\tau} = K_1 2p_{\text{CO}_2} - \bar{K}_1 2p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}, \quad (4.83)$$

$$\frac{dp_{\text{OH}}}{d\tau} = K_2 2p_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{K}_2 2p_{\text{OH}} p_{\text{H}_2}, \quad (4.84)$$

$$\frac{dp_{\text{O}_2}}{d\tau} = K_3 p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \bar{K}_3 p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}, \quad (4.85)$$

$$\frac{dp_{\text{H}}}{d\tau} = K_4 2p_{\text{H}_2} - \bar{K}_4 2p_{\text{H}}^2, \quad (4.86)$$

$$\frac{dp_{\text{O}}}{d\tau} = K_5 2p_{\text{O}_2} - \bar{K}_5 2p_{\text{O}}^2, \quad (4.87)$$

$$2p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + 2p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}} - ap_{\text{CO}} - ap_{\text{CO}_2} = 0, \quad (4.88)$$

$$(2-b)p_{\text{CO}_2} + (1-b)p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + 2p_{\text{O}_2} + p_{\text{O}} = 0, \quad (4.89)$$

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{O}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{OH}} + p_{\text{H}} + p_{\text{O}} = p, \quad (4.90)$$

где K_i , $\bar{K}_i$ — константы скоростей прямой и обратной реакций, отношения которых равны соответствующим константам равновесия $K_{p,i}$.

Разумеется, уравнения (4.83) — (4.87) имеют мало общего с истинно кинетическими уравнениями, ибо не учитывают всех возможных, а иногда и основных путей хода реакций. Тем не менее, если при произвольных выбранных типах реакций (и при произвольных значениях констант скоростей) отношения констант скоростей прямых и обратных реакций взять равными соответствующим значениям констант равновесия, то система (4.83) — (4.90) при про-

извольном, но удовлетворяющем уравнениям (4.6) — (4.8) начальном составе, при $\tau \rightarrow \infty$ сойдется к единственному решению. Действительно, если мы положим значения производных $dp_j/d\tau$ равными нулю, то система (4.83) — (4.90) сведется к исходной системе уравнений (4.1) — (4.8).

В качестве начального (нулевого) приближения можно задаться составом, соответствующим отсутствию диссоциации, или, наоборот, составом, соответствующим полной диссоциации.

Для расчетных целей каждое из уравнений (4.83) — (4.87) записывается в виде, аналогичном приводимому здесь для СО:

$$p_{\text{CO}, \tau + \Delta\tau} = p_{\text{CO}, \tau} + \xi_{\text{CO}} [K_{p, 1}(T) 2p_{\text{CO}_2}^2 - 2p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}], \quad (4.91)$$

где

$$\xi_i = \Delta\tau \bar{K}_i. \quad (4.92)$$

Вследствие произвольного выбора значения $\Delta\tau$ и констант $\bar{K}_i$ величины ξ_i также выбираются произвольно. Их можно брать одинаковыми во всех уравнениях или различными. Практика расчетов показала, что величины ξ_i могут быть взяты одинаковыми для всех реакций из диапазона

$$0,05 \leq \xi_i \leq 1,0. \quad (4.93)$$

Процесс решения далеко не во всех случаях оказывается сходящимся. Успешный ход решения зависит от правильного выбора трех основных факторов.

1) Форма записи уравнений. Суммарная степень парциальных давлений в «кинетических» уравнениях должна быть меньше единицы, что обеспечивается соответствующим преобразованием уравнений.

2) Начальный состав. Целесообразно, чтобы наибольшие (по предполагаемой величине) парциальные давления определялись из линейных уравнений вида (4.6) — (4.8).

3) Величина ξ_i . Для улучшения сходимости величину ξ_i целесообразно выбирать из условия максимума приращения терминала системы

$$\Phi_T = S_T - \frac{I_T}{T}. \quad (4.94)$$

Как видно, опыт вычислителя в практической реализации метода имеет решающее значение, что является ограничением в случае применения ЭВМ.

Тем не менее, с помощью «кинетического» метода А. П. Ванничевым и его сотрудниками в пятидесятых годах был получен громадный фактический материал, обеспечивающий потребности высокотемпературной энергетики.

5.2. Численное интегрирование по параметру

Метод решения системы нелинейных уравнений приведением её к системе обыкновенных дифференциальных уравнений предложен Давиденко [168]. Применительно к расчету равновесного состава продуктов сгорания этот метод использован частично Алемасовым и Тишиным [23] для определения зависимости парциальных давлений от коэффициента избытка окислителя $\alpha_{\text{ок}}$. Ниже рассматривается один из возможных вариантов расчета равновесия методом интегрирования [1046].

Представим уравнения закона действующих масс

$$p_j = K_j \prod_i p_i^{a'_{ij}} \quad (4.95)$$

в следующей форме:

$$\ln n_j = \sum_i a'_{ij} \ln n_i + a'_{Nj} \ln N + V_j, \quad (4.96)$$

где

$$a'_{Nj} = \left(1 - \sum_i a'_{ij}\right),$$

$$V_j = \ln K_j - a'_{Nj} \ln p.$$

Уравнения сохранения вещества разрешим относительно независимых компонентов

$$n_i = \sum_j b_{ij} n_j + U_i, \quad (4.97)$$

где U_i — комбинации заданных величин b_i различных атомов.

В целях сокращения последующих записей введем следующие обозначения:

$\mathbf{V} = [V_j]$, $\mathbf{U} = [U_i]$ — векторы свободных членов;
 $\mathbf{x} = [n_i]$ — вектор независимых компонентов;

$\mathbf{y} = [n_j]$ — вектор зависимых компонентов;

$[A]$, $[B]$ — матрицы коэффициентов.

С учетом введенных обозначений система уравнений химического равновесия записывается в виде:

$$\mathbf{x} = [B] \mathbf{y} + \mathbf{U}, \quad (4.98)$$

$$\ln \mathbf{y} = [A] \ln \mathbf{x} + \mathbf{V}. \quad (4.99)$$

Запишем в дифференциальной форме по параметру t уравнения (4.98) — (4.99) следующим образом:

$$d\mathbf{x}(t) = [B] d\mathbf{y}(t) + \mathbf{U} - (\mathbf{x}^0 - [B] \mathbf{y}^0), \quad (4.100)$$

$$\frac{d\mathbf{y}(t)}{y(t)} = [A] \frac{d\mathbf{x}(t)}{x(t)} + \mathbf{V} - (\ln \mathbf{y}^0 - [A] \ln \mathbf{x}^0), \quad (4.101)$$

где x^0, y^0 — начальные значения неизвестных.

Система дифференциальных уравнений интегрируется в диапазоне изменения $t = 0 \div 1,0$. Для любого значения t из этого диапазона результат интегрирования может быть записан в виде:

$$x(t) = [B] y(t) + Ut + (1-t)(x^0 - [B] y^0), \quad (4.102)$$

$$\ln y(t) = [A] \ln x(t) + Vt + (1-t)(\ln y^0 - [A] \ln x^0), \quad (4.103)$$

откуда видно, что при $t = 1,0$ система уравнений (4.102) — (4.103) совпадает с исходной.

Для практических расчетов порядок системы уравнений может быть понижен до $(m+1)$ исключением величин y .

Основным недостатком рассмотренных методов численного интегрирования является накопление ошибок в процессе решения, которые не устраняются и на некотором этапе расчета могут стать недопустимо большими. Кроме того, для получения точных решений необходим сложный метод численного интегрирования и достаточно точные значения начальных условий.

Глава V

ПРИНЯТЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Условиями эффективного применения ЭВМ для решения определенного класса задач являются достаточная универсальность метода решения и его экономность. Универсальность метода означает его приспособленность к серийному решению максимально широкого круга задач данного класса и в значительной мере обеспечивается единообразной формой записи (алгоритмом записи) для всех вариантов системы, а также надежностью метода. Под надежностью понимается способность метода во всех случаях привести к решению и получить это решение с необходимой точностью.

Для создания эффективного метода расчета химического равновесия необходимы:

1) единообразная форма записи уравнений равновесия при расчете любых топлив (рабочих тел) и любых систем продуктов сгорания, в том числе ионизованных и гетерогенных; алгоритм записи уравнений должен быть достаточно простым;

2) надежный и удобный метод решения системы уравнений, что обеспечивается простой вычислительной схемой, удобно реализуемой на ЭВМ.

Методы и программы, разработанные авторами для ЭВМ типа «Урал» (1, 2, 3, 4) и М-20 (БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220), достаточно полно удовлетворяли сформулированным требованиям [17, 24—26]. Ниже представлена последняя модификация метода, реализованная в программе для ЭВМ БЭСМ-6.

§ 1. ФОРМА ЗАПИСИ

1.1. Независимые компоненты

Выбор из q индивидуальных веществ смеси m независимых компонентов, с помощью которых можно записать l независимых реакций образования оставшихся зависимых $(q-m)$ веществ, является наиболее существенным для формы записи. Возможен ряд способов выбора m независимых индивидуальных веществ.

1. Наиболее просто, удобно и единообразно рассматривать диссоциацию всех молекулярных компонентов только на атомы A_i . Диссоциацию j -го молекулярного вещества M_j с кратностью ионизации k_j следует записать так:

$$M_j^{k_j} \rightleftharpoons \sum a_{ij} A_i - k_j e, \quad (5.1)$$

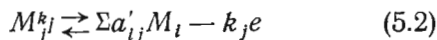
где $k_j > 0$ для положительных ионов, $k_j < 0$ — для отрицательных ионов, $k_j = 0$ для неионизованных индивидуальных веществ.

В соответствии с (5.1) положительные и отрицательные ионы атомов относятся к молекулярным веществам.

Если $j = 1, 2, 3 \dots l$, то уравнениями вида (5.1) описана диссоциация всех молекулярных индивидуальных веществ. Использование атомов в качестве независимых компонентов широко применяется в задачах расчета химического равновесия, в том числе и в программах авторов Справочника для ЭВМ типа «Урал» и «М-20».

2. Во многих работах, например, [333, 351], в качестве m независимых индивидуальных веществ используются так называемые преобладающие компоненты M_i , содержание которых среди веществ преобладает. В наборе преобладающих компонентов должны быть представлены все m атомов и электронный газ.

Величины стехиометрических коэффициентов a_{ij}' для реакции вида



могут быть получены решением уравнений, выражающих условия неизменности чисел атомов и электронов при прохождении любой реакции j .

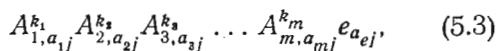
В условной формуле топлива вида (1.1) соответствующие обозначения можно трактовать так: A_i — символ i -го независимого компонента, b_{iT} — количество i -го независимого компонента в условном моле топлива.

По мнению ряда исследователей применение в качестве независимых преобладающих компонентов является более надежной гарантией сходимости метода последовательных приближений [333], однако автоматизированный выбор преобладающих компонентов представляет известные трудности.

3. Частные методы выбора независимых компонентов, приспособленные для расчета конкретных по составу систем, например, для определения состава диссоциированной воды, продуктов сгорания природных газов и др. [240, 251]. Методы эти, как уже отмечалось выше, не могут быть приняты для решения широкого круга задач.

В настоящем Справочнике применяется новый, значительно упрощающий запись уравнений и решение, метод выбора независимых компонентов. В качестве последних используются **положительные ионы атомов** с максимальной кратностью ионизации k_i и **электронный газ**.

В этом случае формула любого из $q-m-1$ оставшихся зависимых индивидуальных веществ M_j^k («молекул») имеет вид

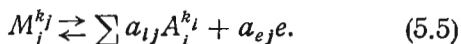


где

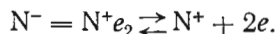
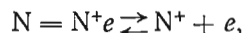
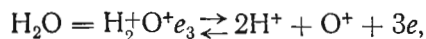
$$a_{ej} = \sum k_i a_{ij} - k_j. \quad (5.4)$$

Например, при $k_i=1$ формулы молекул H_2O , Al_2O_3 , NO^- , NO^+ записываются так: $H_2^+O^+e_3$, $Al_2^+O_3^+e_5$, $N^+O^+e_3$, N^+O^+e .

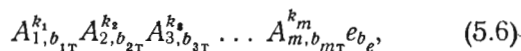
Реакция диссоциации индивидуального вещества j («молекулы» M_j^k) в соответствии с (5.3) имеет вид:



Например:



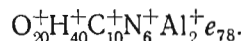
Изменяется и условная формула топлива, которая теперь записывается следующим образом



где

$$b_e = \sum k_i b_{iT}. \quad (5.7)$$

В настоящем Справочнике учитываются лишь однократно ионизованные вещества, следовательно, $k_j = \pm 1$, $k_i = 1$. Условная формула вида (5.6) для произвольного топлива, например, $O_{20}H_{40}C_{10}N_6Al_2$ в этом случае записывается так:

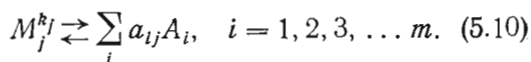


Упрощаются также равенства (5.4) и (5.7). Они приобретают вид

$$a_{ej} = \sum a_{ij} - k_j, \quad (5.8)$$

$$b_e = \sum b_{iT}. \quad (5.9)$$

В целях простоты записи последующих уравнений мы не будем в дальнейшем использовать специальный символ для электронного газа. В этом случае подразумевается, что в число атомов химических элементов, из которых образовано топливо, входит и атом-электронный газ (то есть m равно числу химических элементов, присутствующих в топливе, плюс единица); величина стехиометрического коэффициента для атома — электронного газа a_{ij} определяется в соответствии с формулой (5.8). Выражение, эквивалентное (5.5), записывается следующим образом:



Как видно, выбранные в качестве независимых m индивидуальных веществ при всех условиях находятся только в газообразном состоянии, что существенно упрощает схему решения.

1.2. Масса топлива

Для получения простого варианта записи уравнений химического равновесия целесообразно особым образом выбрать массу топлива, для которой выполняется расчет. Это можно сделать, исходя из следующих соображений.

При заданном химическом составе топлива ($b_{iT} = \text{const}$) и $p, T = \text{const}$ молекулярный вес продуктов сгорания также является постоянной величиной. Следовательно, суммарное число молей газовой фазы продуктов сгорания N пропорционально массе топлива, то есть количеству молей топлива M_T . Последнее можно выбрать таким, чтобы выполнялось равенство

$$p = N \quad (5.11)$$

и, на основании (3.22),

$$p_q = n_q, \quad (5.12)$$

где q — любой компонент в газовой фазе.

При выполнении расчета величина M_T является неизвестной.

1.3. Система уравнений при $p, T = \text{const}$ или $v, T = \text{const}$

Система уравнений для определения равновесного состава при заданных условиях может быть получена на основе системы уравнений (3.38), (3.41), (3.43) и (3.46) с использованием равенств (5.11) и (5.12). В качестве неизвестных целесообразно принять логарифмы парциальных давлений p_q (чисел молей n_q) и величины M_T . Логарифмическая форма неизвестных позволяет не опасаться их «исчезновения» при решении для любых значений температуры и давления. Она же исключает возможность появления в процессе расчета отрицательных значений p_q , не имеющих физического смысла.

В результате принимаемая в Справочнике система уравнений для определения равновесного состава при $p, T = \text{const}$ имеет следующий вид:

уравнения диссоциации (закона действующих масс)

$$\ln p_j - \sum_i a_{ij} \ln p_i + \ln K_j = 0, \quad (5.13)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, l,$$

уравнения сохранения вещества

$$\ln \left[\sum_j a_{ij} (n_j + \delta_{jk} n_{js}) + n_i \right] - \ln M_T - \ln b_{iT} = 0, \quad (5.14)$$

$$i = 1, 2, \dots, m,$$

уравнение закона Дальтона (нормировки)

$$\ln \sum p_q - \ln p = 0, \quad (5.15)$$

где i, j — индексы независимого и зависимого компонентов соответственно; k — номер индивидуального вещества в конденсированном состоянии с числом молей в этом состоянии n_{ks} ; q — индекс любого индивидуального вещества; δ_{jk} — символ Кронекера (при $j = k$ $\delta_{jk} = 1$, $n_j = p_j^s$; при $j \neq k$ $\delta_{jk} = 0$).

Уравнения диссоциации газовой фазы конденсированных веществ имеют вид (5.13), логарифмы давления насыщенных паров определяются выражением (3.40).

Уместно отметить, что уравнение электронейтральности (3.43) приобретает вид уравнения сохранения вещества (5.14), что является еще одним преимуществом выбора положительных ионов атомов в качестве независимых компонентов.

Таким образом, для определения $l + m + 1$ неизвестных ($\ln p_q, \ln n_{qs}, \ln M_T$) получена система нелинейных уравнений ($l + m + 1$) порядка.

Во многих случаях процесс в системе протекает при постоянном объеме или при условиях, близких к этому. Для описания процессов в реагирующей смеси при $v, T = \text{const}$ уравнение закона Дальтона следует заменить уравнением, выражающим условие постоянства объема.

Пусть задана масса топлива (рабочего вещества) G и объем V , в котором протекает процесс. Плотность продуктов реакции составляет

$$\rho = \frac{G}{V}.$$

Заменяем теперь условие постоянства объема при заданной массе эквивалентным ему условием постоянства плотности. Если расчет ведется на M_T молей топлива, то масса составляет $\mu_T M_T$ кг, а объем, согласно уравнению состояния, при $p = N$ равен $R_0 T$. Тогда

$$\rho = \frac{\mu_T M_T}{R_0 T}.$$

В логарифмической форме можно записать:

$$\ln M_T - \ln T + \ln D = 0, \quad (5.16)$$

где

$$D = \frac{\mu_T}{R_0 \rho}.$$

Таким образом, состояние реагирующей системы при заданной температуре и плотности описывается системой уравнений (5.13), (5.14) и (5.16).

Рассматриваемый способ записи уравнений обеспечивает учет любого количества диссоциированных и ионизованных газообразных продуктов, а также атомарных и молекулярных конденсированных веществ (при этом учитывается и их газовая фаза).

От общей системы уравнений, записанной для топлив (рабочих веществ), содержащих все m атомов, легко перейти к системам уравнений для частных случаев, когда отдельные из атомов отсутствуют. Для этого из числа неизвестных исключаются отсутствующие положительные ионы атомов, атомарные продукты и те из молекулярных, в состав которых

входят эти атомы. Из системы уравнений исключаются уравнения диссоциации, относящиеся к исключенным молекулам и атомам, и уравнения сохранения вещества для отсутствующих положительных ионов атомов. Оставшиеся уравнения сохраняют прежний вид.

§ 2. АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

С математической точки зрения система уравнений для определения равновесного состава представляет собой систему нелинейных алгебраических уравнений. Во многих случаях, когда в число учитываемых индивидуальных веществ диссоциированной и ионизированной смеси включаются все возможные вещества, для которых имеется необходимая информация (термодинамические функции в нужном диапазоне температур), система может состоять из нескольких десятков уравнений. Сложность и трудоемкость решения подобных систем общеизвестна. В настоящее время они обычно решаются на ЭВМ. Наиболее употребительным и удобным методом решения таких систем является, как отмечалось выше, метод Ньютона.

Для решения системы уравнений вида

$$f_k(x_1, x_2, x_3, \dots, x_q, \dots, x_n) = 0, \\ q, k = 1, 2, \dots, n \quad (5.17)$$

каждое из уравнений $f_k(x_q)$ записывается через начальные (приближенные) значения корней x_q^0 и поправки к ним Δx_q и раскладывается в ряд Тейлора по степеням не выше первой:

$$f_k(x_q^0 + \Delta x_q) = f_k(x_q^0) + \\ + \sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_q} \right)_{x_j^0} \Delta x_q + \dots = 0, \quad (5.18)$$

где $\left(\frac{\partial f_k}{\partial x_q} \right)_{x_j^0}$ — значение частной производной при $x_q = x_q^0$, $j \neq q$. Обозначив

$$f_k(x_q^0) = \delta_k^0, \quad (5.19)$$

получим

$$\sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_q} \right)_{x_j^0} \Delta x_q = -\delta_k^0. \quad (5.20)$$

Последнее выражение представляет собой запись системы уравнений, линейных относительно неизвестных — поправок Δx_q .

Таким образом, система нелинейных уравнений относительно x_q сведена к системе линейных уравнений относительно Δx_q . Решение ее дает значения поправок Δx_q . Для определения неизвестных x_q с необходимой точностью нужно неоднократное последовательное на-

хождение поправок Δx_q решением системы, записываемой в более общем виде так:

$$\sum_{q=1}^n \left(\frac{\partial f_k}{\partial x_q} \right)_{x_j^r} \Delta x_q^{(r+1)} = -\delta_k^{(r)}, \quad (5.21)$$

где r — номер приближения ($r=0, 1, 2, 3, \dots$).

Уточнение приближенных значений неизвестных производится по формуле:

$$x_q^{(r+1)} = x_q^{(r)} + \Delta x_q^{(r+1)}. \quad (5.22)$$

Приближения продолжаются до достижения заданной точности, т. е. до удовлетворения условия

$$\sum_k |\delta_k| \leq \omega, \quad (5.23)$$

где $|\delta_k|$ — модуль значения δ_k ,

ω — наперед заданная малая величина.

Для расчета равновесного состава смеси метод Ньютона необходимо применить к системе уравнений (5.13)–(5.15), в которой неизвестными являются $\ln p_q$, $\ln n_{qs}$ и $\ln M_\tau$. Это дает систему линейных уравнений вида

$$\sum_q \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln p_q} \right) (1 - \delta_{qk}) \Delta \ln p_q + \\ + \sum_q \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln n_{qs}} \right) \delta_{qk} \Delta \ln n_{qs} + \frac{\partial f_k}{\partial \ln M_\tau} \Delta \ln M_\tau = -\delta_k, \\ k = 1, 2, 3, \dots, q+1;$$

или

$$\sum_q \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln p_q} \right) (1 - \delta_{qk}) \Delta_q + \sum_q \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln n_{qs}} \right) \delta_{qk} \Delta_{qs} + \\ + \frac{\partial f_k}{\partial \ln M_\tau} \Delta_M = -\delta_k, \quad (5.24)$$

где сокращенно обозначены:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_q &= \Delta \ln p_q, \\ \Delta_{qs} &= \Delta \ln n_{qs}, \\ \Delta_M &= \Delta \ln M_\tau, \end{aligned} \right\} \quad (5.25)$$

номер приближения для простоты записи опущен.

§ 3. СХОДИМОСТЬ РЕШЕНИЯ

Для обеспечения сходимости последовательных приближений в тех случаях, когда ее не гарантирует метод Ньютона в обычной форме, может быть применен специальный прием. Прием использует следующую идею: сходимость последовательных приближений от произвольных начальных значений неизвестных может быть гарантирована, если разложение приближенного решения в ряд Тейлора при- менять на частных интервалах функции.

Пусть для некоторой функции $f(x) = 0$ имеет- ся нулевое приближение

$$f(x^0) = y^0.$$

Будем искать поправку Δx_1 , которая не обращает функцию в нуль, а лишь уменьшает y^0 на величину a :

$$f(x^0 + \Delta x_1) = y^0 - a.$$

К этому уравнению применяем метод Ньютона. Разложение в ряд Тейлора дает:

$$f(x^0) + \left(\frac{df}{dx}\right)^0 \Delta x_1 = y^0 - a.$$

Так как

$$f(x^0) = y^0,$$

то

$$\left(\frac{df}{dx}\right)^0 \Delta x_1 = -a$$

и

$$\Delta x_1 = -\frac{a}{\left(\frac{df}{dx}\right)^0}.$$

При применении метода Ньютона в обычной форме поправка составляла

$$\Delta x = -\frac{y^0}{\left(\frac{df}{dx}\right)^0}.$$

Следовательно,

$$\Delta x_1 = \frac{a}{y^0} \Delta x = \sigma \Delta x, \quad (5.26)$$

где σ — коэффициент шага.

Для системы уравнений вида (5.24) величину σ , по аналогии с формулой (5.26), следует определять из выражения

$$\sigma = \frac{(q+1)c}{\sum_k |\delta_k|}, \quad (5.27)$$

где c — эмпирическая величина, определяемая на основании массовых расчетов химического равновесия.

Определение величины коэффициента шага σ по формуле типа (5.27) использовалось авторами Справочника в программах расчета химического равновесия на ЭВМ типа «Урал» и «М-20». В программе для ЭВМ БЭСМ-6, с помощью которой производится расчет свойств продуктов сгорания приводимых в Справочнике топлив, величина σ определяется не по формуле (5.27), а из условия минимума функции

$$\Phi = \sum_k \{\delta_k^{(r)} [\Delta x_q^{(r)}, \sigma]\}^2. \quad (5.28)$$

Решение уравнения

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}\right)_{\Delta x_q} = 0 \quad (5.29)$$

обеспечивает оптимальное значение величины коэффициента шага σ .

При использовании коэффициента шага σ уточнение неизвестных от приближения к приближению производится по формуле

$$x_q^{(r+1)} = x_q^{(r)} + \sigma \Delta x_q^{(r)}. \quad (5.30)$$

Введение коэффициента шага может замедлить сходимость процесса последовательных приближений, но в большинстве случаев гарантирует ее при произвольном задании начальных значений неизвестных.

§ 4. ИСПЫТАНИЯ МЕТОДА В МАССОВЫХ РАСЧЕТАХ

Уже в процессе создания программ термодинамического расчета для ЭВМ типа «Урал» была подтверждена простота и общность алгоритма, положенного в основу метода. Это существенно облегчило задачу составления и отладки программ для более мощных ЭВМ типа М-20 и БЭСМ-6.

По созданным программам (в основном на ЭВМ типа «Урал» и М-20) были выполнены, начиная с 1958 года [23], многочисленные расчеты экспериментального и прикладного характера. Расчеты проводились как непосредственно авторами Справочника, так и в других организациях, куда были переданы соответствующие программы для ЭВМ. Объем этих расчетов составил сотни тысяч точек ($\alpha_{ок}$, $p_{со}$, ϵ), причем задания на расчет были самыми разнообразными по химическому составу топлив и диапазону определяющих параметров $\alpha_{ок}$, $p_{со}$, ϵ .

Таким образом, есть основания утверждать, что метод и созданные на его основе программы успешно прошли опытно-промышленную проверку. Метод обеспечивает эффективное использование ЭВМ и полностью решает задачу быстрого и точного термодинамического расчета свойств продуктов сгорания и процессов в двигателях и установках на любом химическом топливе.

В результате столь обширной и систематической проверки метода можно сделать некоторые заключения о его качестве.

1. Предложенный общий метод вполне надежен. Во всех расчетах он обеспечивает, с применением коэффициента шага или без него, надежное получение решения. Применение коэффициента шага, определяемого по полученной в массовых расчетах опытно-статистической величине $c=0,1 \div 0,5$, не увеличивает заметно общего времени расчета.

Специальные расчеты IS — диаграмм для продуктов сгорания углеводородных и металлосодержащих топлив в диапазоне температур 400—3500° К подтвердили надежную сходимость метода в широком температурном диапазоне.

2. Метод обеспечивает получение решения, математическая точность которого существенно превосходит точность физической модели.

3. Максимально возможная общность метода и соответствующих программ вполне оправдана. Затраты на составление программ быст-

ро окупаются, ибо по программе возможно решение широкого круга задач. Общий метод расчета экономичен, если при реализации его в программах правильно учитываются требования к последним.

Глава VI

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ ПРИ ЗАДАНЫХ p И T ИЛИ v И T

В настоящей главе рассмотрен принимаемый в Справочнике метод определения равновесного состава продуктов сгорания и его логарифмических частных производных. Температура и давление (или объем) смеси предполагаются заданными.

Как известно, состояние рабочего тела в любом сечении двигателя или энергетической установки характеризуется некоторыми значениями температуры и давления (объема). Конкретные их величины определяются термодинамическим расчетом. Определение равновесного состава при заданных p и T (или v и T) является основой такого расчета.

§ 1. ГОМОГЕННАЯ СМЕСЬ

Для расчета равновесного состава гомогенной диссоциированной и ионизованной смеси метод Ньютона необходимо применить к системе уравнений (5.13), (5.14), (5.15), в которой неизвестными являются $\ln p_q$ и $\ln M_T$, а величины δ_{iq} равны нулю. Это дает систему линейных уравнений

$$\sum_q \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln n_q} \right) \Delta_q + \left(\frac{\partial f_k}{\partial \ln M_T} \right) \Delta_M = -\delta_k, \quad (6.1)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, q+1.$$

Уточнение неизвестных производится по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \ln p_q^{(r+1)} &= \ln p_q^{(r)} + \Delta_q^{(r+1)}, \\ \ln M_T^{(r+1)} &= \ln M_T^{(r)} + \Delta_M^{(r+1)} \end{aligned} \right\} \quad (6.2)$$

В дальнейшей записи нумерация приближений для простоты опускается.

Линеаризованные уравнения принимают следующий вид.

Уравнения диссоциации:

$$\Delta_j - \sum a_{ij} \Delta_i = -\delta_j, \quad (6.3)$$

где

$$\delta_j = \ln p_j - \sum a_{ij} \ln p_i + \ln K_j.$$

Уравнения сохранения вещества:

$$\sum a_{ij} n_j \Delta_j + n_i \Delta_i - B_i \Delta_M = -\delta_i B_i, \quad (6.4)$$

где

$$B_i = \sum a_{ij} n_j + n_i,$$

$$\delta_i = \ln B_i - \ln M_T - \ln b_{iT}.$$

Уравнение закона Дальтона

$$\sum p_q \Delta_q = -\delta_p p_\Sigma, \quad (6.5)$$

где

$$p_\Sigma = \sum p_q,$$

$$\delta_p = \ln p_\Sigma - \ln p.$$

Если производится расчет при заданной плотности (объеме), то вместо уравнения закона Дальтона используется уравнение (5.16). В линеаризованной форме оно записывается так:

$$\Delta_M = -\delta_p, \quad (6.6)$$

где

$$\delta_p = \ln M_T - \ln T + \ln D.$$

Выражениями (6.3), (6.4), (6.5) или (6.6) представлена система уравнений, линейных относительно поправок Δ_q и Δ_M .

Запишем расширенную матрицу коэффициентов при поправках и свободных членах уравнений (6.3), (6.4), (6.5). В целях упрощения решения обусловим определенную последовательность расположения столбцов и строк матрицы, а именно:

Столбцы:

1) поправки, относящиеся к зависимым индивидуальным компонентам;

2) поправки, относящиеся к положительным ионам (независимым индивидуальным компонентам);

3) поправка к числу M_T ;

4) свободные члены уравнений.

Строки:

1) Уравнения диссоциации в той же последовательности, что и независимые компоненты в столбцах;

2) уравнения сохранения вещества в той же последовательности, что и независимые компоненты в столбцах;

3) уравнение закона Дальтона (или $v = \text{const}$).

Расширенная матрица для расчета равновесного состава гомогенной диссоциированной смеси при $p, T = \text{const}$ приведена на стр. 46

1	0	0	...	...	0	$-a_{11}$	$-a_{21}$	$-a_{31}$	...	...	$-a_{m1}$	0	$-\delta_1$
0	1	0	...	...	0	$-a_{12}$	$-a_{22}$	$-a_{32}$	...	...	$-a_{m2}$	0	$-\delta_2$
0	0	1	...	...	0	$-a_{13}$	$-a_{23}$	$-a_{33}$	...	...	$-a_{m3}$	0	$-\delta_3$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	...	1	$-a_{1l}$	$-a_{2l}$	$-a_{3l}$	...	...	$-a_{ml}$	0	$-\delta_l$
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$	...	...	$a_{1l}n_l$	n_{A_1}	0	0	...	...	0	$-B_1$	$-\delta_{A_1}B_1$
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$	...	...	$a_{2l}n_l$	0	n_{A_2}	0	...	...	0	$-B_2$	$-\delta_{A_2}B_2$
$a_{31}n_1$	$a_{32}n_2$	$a_{33}n_3$	...	...	$a_{3l}n_l$	0	0	n_{A_3}	...	...	0	$-B_3$	$-\delta_{A_3}B_3$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$	...	...	$a_{ml}n_l$	0	0	0	...	...	n_{A_m}	$-B_m$	$-\delta_{A_m}B_m$
p_1	p_2	p_3	...	...	p_l	p_{A_1}	p_{A_2}	p_{A_3}	...	...	p_{A_m}	0	$-\delta_{p\Sigma}$

Расширенная матрица для расчета равновесного состава гомогенной диссоциированной смеси при $p, T = \text{const}$

Как видно, эту матрицу можно разбить на клетки следующим образом:

$$\begin{bmatrix} E & | & e_1 \\ \hline e_2 & | & e_3 \end{bmatrix},$$

где E — единичная матрица, порядок которой равен количеству молекулярных и атомарных продуктов. Наличие единичной матрицы обусловлено приведенной выше последовательностью расположения строк и столбцов матрицы и позволяет существенно упростить решение системы линейных уравнений. Применяя компактную схему метода последовательных исключений к матрице, разбитой на клетки, можно исключить неизвестные, относящиеся к молекулярным и атомарным компонентам, получив матрицу

$$[e_4] = [e_3] - [e_2][e_1].$$

Решение системы линейных уравнений с матрицей коэффициентов $[e_4]$ дает значения поправок Δ_i и Δ_m . Поправки, относящиеся к зависимым компонентам, определяются на основании (6.3):

$$\Delta_j = \sum_i a_{ij} \Delta_i - \delta_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, l. \quad (6.7)$$

После нахождения поправок производится уточнение неизвестных по формулам (5.22) или (5.30). Для применения формулы (5.30) необходимо определить коэффициент шага σ .

В связи с тем, что поправки для зависимых компонентов выражаются в уравнениях диссоциации через поправки независимых, при определении σ по формуле вида (5.27) следует принимать во внимание только величины δ уравнений сохранения вещества и закона Дальтона. При этом σ следует определять по формуле

$$\sigma = \frac{(m+1)c}{|\delta_p| + \sum |\delta_i|}. \quad (6.8)$$

На основании массовых расчетов химического равновесия широкого круга топлив величина

ну «с» рекомендуется принимать равной 0,1 — 0,5.

При использовании формулы вида (5.28) величина коэффициента шага определяется решением уравнения

$$\frac{\partial}{\partial \sigma} \left[\sum_j \delta_j + \sum_i \delta_i + \delta_p \right]_{p_q} = 0, \quad (6.9)$$

где величины невязок уравнений $\delta_j, \delta_i, \delta_p$ вычисляются с помощью уточненных значений парциальных давлений.

Практика массовых расчетов показала в то же время, что используемый алгоритм записи системы уравнений и логарифмическая форма неизвестных во многих случаях обеспечивают решение системы и при $\sigma = 1$. Значения $\sigma < 1$, определяемые по формуле (6.8) или (6.9), применяются лишь в отдельных случаях.

Уточнение приближенных значений неизвестных заканчивается при достижении заданной точности решения. Оценка последней производится по формуле

$$\sum_j |\delta_j| + \sum_i |\delta_i| + |\delta_p| \leq \omega. \quad (6.10)$$

Обычно достаточно устанавливать $\omega = 10^{-4}$.

§ 2. ГЕТЕРОГЕННАЯ СМЕСЬ

По аналогии с предыдущим из уравнения (5.13) получим линеаризованные уравнения диссоциации

$$(1 - \delta_{jk}) \Delta_j - \sum_i a_{ij} \Delta_i = -\delta_j, \quad (6.11)$$

где

$$\delta_j = \ln p_j - \sum_i a_{ij} \ln p_i + \ln K_j,$$

k — номер вещества в конденсированном состоянии.

Для веществ в конденсированном состоянии множитель $(1 - \delta_{jk}) = 0$. Это понятно, так как дифференцирование известной (постоянной при данной температуре) величины давления насыщенного пара конденсата дает нуль.

Из уравнения (5.14) получаем линеаризованные уравнения сохранения вещества (в том числе, и уравнение сохранения заряда):

$$\sum_j \left[a_{ij} n_j (1 - \delta_{jk}) \Delta_j + a_{ij} n_{js} \delta_{jk} \Delta_{js} \right] + n_i \Delta_i - B_i \Delta_M = -\delta_i B_i, \quad (6.12)$$

где

$$B_i = \sum_j (a_{ij} n_j + a_{ij} \delta_{jk} n_{js}) + n_i,$$

$$\delta_i = \ln B_i - \ln M_T - \ln b_{iT}.$$

Линеаризованное уравнение закона Дальтона получается из уравнения (5.15):

$$\sum_j p_j (1 - \delta_{jk}) \Delta_j + \sum_i p_i \Delta_i = -\delta_p p_\Sigma, \quad (6.13)$$

где

$$p_\Sigma = \sum_j p_j + \sum_i p_i,$$

$$\delta_p = \ln p_\Sigma - \ln p.$$

Следует отметить, что линеаризованные уравнения диссоциации газовой фазы конденсированных веществ могут быть записаны и в таком, частном, виде:

$$\sum_i a_{ik} \Delta_i = \delta_k, \quad (6.14)$$

где

$$\delta_k = \ln p_k^s - \sum_i a_{ij} \ln p_i + \ln K_j.$$

В уравнениях (6.12) и (6.13), как и в последующих уравнениях, множители $(1 - \delta_{jm})$ имеют тот же смысл, что и в уравнении (6.11). Следует обратить внимание на то, что при определении величин δ_j , δ_k , δ_i , B_i , p_Σ , δ_p суммирование парциальных давлений является полным.

Систему уравнений (6.11) — (6.13), линейных относительно поправок, можно записать в форме матрицы коэффициентов при неиз-

вестных и свободных членов. С целью сохранения единичной матрицы расширенную матрицу для этого случая можно составить, руководствуясь следующим расположением столбцов и строк.

Столбцы:

- 1) поправки, относящиеся к зависимым неконденсированным компонентам;
- 2) поправки, относящиеся к независимым компонентам;
- 3) поправки, относящиеся к зависимым конденсированным компонентам;
- 4) поправка Δ_M для числа M_T ;
- 5) свободные члены уравнений.

Строки:

- 1) уравнения диссоциации зависимых неконденсированных компонентов в порядке, аналогичном их расположению в столбцах;
- 2) уравнения сохранения вещества в том же порядке, что и независимые компоненты в столбцах;
- 3) уравнение закона Дальтона;
- 4) уравнения диссоциации газовой фазы зависимых конденсированных компонентов.

Как видно, расширенная матрица для расчета равновесного состава гетерогенной диссоциированной смеси при $p, T = \text{const}$ представляет собой модификацию исходной матрицы для расчета гомогенной диссоциированной смеси. В связи с этим полностью сохраняется методика решения системы линейных уравнений, определения поправок и уточнения неизвестных.

В случае расчета равновесного состава при заданных температуре и плотности строка уравнения $p = \text{const}$ в расширенной матрице заменяется строкой уравнения $p = \text{const}$ (6.6).

Расширенная матрица для расчета равновесного состава гетерогенной смеси при $p, T = \text{const}$ представлена на стр. 49. При записи матрицы условно принято, что первые f веществ ($j = 1, 2, 3, \dots, f$) находятся только в газообразном состоянии, остальные вещества ($j = f + 1, f + 2, \dots, l$) — в газообразном и конденсированном. Независимые компоненты имеют дополнительный индекс A .

В связи с тем, что от приближения к приближению меняется состав рабочего тела, необходимо после каждого приближения проверять возможность появления или исчезновения конденсированной фазы. Для этого используются следующие условия:

для газообразных компонентов

$$\ln p_j > \ln p_j^s,$$

для конденсированных компонентов

$$\ln n_{js} < \ln \psi,$$

где ψ — заданная малая величина.

Если выполняется первое неравенство, то j -й компонент следует считать находящимся в конденсированном состоянии, его парциальное давление исключается из числа неизвестных, а искомым считается $\ln n_{js}$.

При выполнении второго неравенства j -й компонент считается находящимся только в газовой фазе, $n_{js}=0$, а искомым считается парциальное давление.

§ 3. ЧАСТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

Частные производные должны характеризовать диссоциированную смесь в состоянии равновесия. При отсутствии в системе градиентов основных величин, определяющих равновесие (например, p и T), частные производные следует искать из системы уравнений химического равновесия при соответствующих значениях p и T .

Эта система для общего случая гетерогенной смеси состоит из уравнений (5.13), (5.14) и (5.15). Дифференцируя указанную систему по логарифму температуры при $p=\text{const}$ или по логарифму давления при $T=\text{const}$, получим соответствующие частные производные. Как и ранее, давления насыщенных паров конденсированных веществ являются известными функциями температуры, поэтому их частные производные следует исключить из числа неизвестных.

Дифференцируя уравнения (5.13) по $\ln T$ при $p=\text{const}$, получим

$$(1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln K_j}{\partial \ln T} \right)_p + \delta_{jk} \left(\frac{\partial \ln p_j^s}{\partial \ln T} \right)_p = 0.$$

Так как константы равновесия и давления насыщенных паров идеальных веществ зависят лишь от температуры, их частные производные следует заменить полными. Учитывая при дифференцировании, что

$$\frac{dS^\circ}{d \ln T} = C_p^\circ$$

и

$$\frac{dI^\circ}{d \ln T} = TC_p^\circ,$$

из выражения (3.36) получим

$$\frac{d \ln K_j}{d \ln T} = K'_j = \frac{\sum_i a_{ij} I_i^\circ - I_j^\circ}{R_0 T} = \frac{\Delta I_j^\circ}{R_0 T}. \quad (6.15)$$

Аналогично из выражения (3.40) при $j=k$ получаем:

$$\frac{d \ln p_j^s}{d \ln T} = K'_{js} = \frac{I_j^\circ - I_{js}^\circ}{R_0 T}. \quad (6.16)$$

Введем новое обозначение

$$\bar{K}_j = K'_j - \delta_{jk} K'_{js} \quad (6.17)$$

и окончательно запишем

$$(1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p = -\bar{K}_j. \quad (6.18)$$

Дифференцируя уравнения сохранения вещества (5.14), получим:

$$\sum_j \left[a_{ij} n_j (1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_p + a_{ij} n_{js} \delta_{jk} \left(\frac{\partial \ln n_{js}}{\partial \ln T} \right)_p \right] + n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p - B_i \left(\frac{\partial \ln M_i}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_j a_{ij} \delta_{jk} p_j^s \frac{d \ln p_j^s}{d \ln T} = 0, \\ i = 1, 2, 3, \dots m.$$

Вводя новое обозначение

$$\bar{K}_i = \sum_j a_{ij} \delta_{jk} p_j^s \frac{d \ln p_j^s}{d \ln T} = \sum_j a_{ij} \delta_{jk} p_j^s K'_{js}, \quad (6.19)$$

окончательно запишем:

$$\sum_j \left[a_{ij} n_j (1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p + \delta_{jk} a_{ij} n_{js} \left(\frac{\partial \ln n_{js}}{\partial \ln T} \right)_p \right] + n_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p - B_i \left(\frac{\partial \ln M_i}{\partial \ln T} \right)_p = -\bar{K}_i. \quad (6.20)$$

Для уравнения закона Дальтона (5.15) получаем:

$$\sum_j p_j (1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_i p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_j p_j \delta_{jk} \frac{d \ln p_j^s}{d \ln T} = 0.$$

Обозначив

$$\bar{K}_p = \sum_j p_j^s \delta_{jk} \frac{d \ln p_j^s}{d \ln T} = \sum_j p_j^s \delta_{jk} K'_{js}, \quad (6.21)$$

запишем

$$\sum_j p_j (1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_i p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p = -\bar{K}_p. \quad (6.22)$$

Отметим частные случаи уравнения (6.18). Для уравнения диссоциации газовой фазы конденсированного вещества k ($\delta_{jk}=1$) получаем:

$$\sum_i a_{ik} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p = \bar{K}_k; \quad (6.23)$$

для уравнений диссоциации неконденсированных веществ ($\delta_{jk}=0$) соответственно

$-$	1	0	0	$\dots$	0	$-a_{11}$	$-a_{21}$	$-a_{31}$	$\dots$	$\dots$	$-a_{m1}$	0	0	0	$-\delta_1$
	0	1	0	$\dots$	0	$-a_{12}$	$-a_{22}$	$-a_{32}$	$\dots$	$\dots$	$-a_{m2}$	0	0	0	$-\delta_2$
	0	0	1	$\dots$	0	$-a_{13}$	$-a_{23}$	$-a_{33}$	$\dots$	$\dots$	$-a_{m3}$	0	0	0	$-\delta_3$
	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
	0	0	0	$\dots$	1	$-a_{1f}$	$-a_{2f}$	$-a_{3f}$	$\dots$	$\dots$	$-a_{mf}$	0	0	0	$-\delta_f$
a_{11}, n_1	a_{12}, n_2	a_{13}, n_3	$\dots$	$\dots$	a_1, n_1^f	n_{A_1}	0	0	$\dots$	$\dots$	0	$a_1, f+1, n_1(f+1)s$	$a_1, f+2, n_1(f+2)s$	$a_1, n_1^f l_s$	$-\delta_{A_1} B_1$
a_{21}, n_1	a_{22}, n_2	a_{23}, n_3	$\dots$	$\dots$	a_2, n_2^f	0	n_{A_2}	0	$\dots$	$\dots$	0	$a_2, f+1, n_2(f+1)s$	$a_2, f+2, n_2(f+2)s$	$a_2, n_2^f l_s$	$-\delta_{A_2} B_2$
a_{31}, n_1	a_{32}, n_2	a_{33}, n_3	$\dots$	$\dots$	a_3, n_3^f	0	0	n_{A_3}	$\dots$	$\dots$	0	$a_3, f+1, n_3(f+1)s$	$a_3, f+2, n_3(f+2)s$	$a_3, n_3^f l_s$	$-\delta_{A_3} B_3$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
a_{m1}, n_1	a_{m2}, n_2	a_{m3}, n_3	$\dots$	$\dots$	a_m, n_m^f	0	0	0	$\dots$	$\dots$	n_{A_m}	$a_m, f+1, n_m(f+1)s$	$a_m, f+2, n_m(f+2)s$	$a_m, n_m^f l_s$	$-\delta_{A_m} B_m$
p_1	p_2	p_3	$\dots$	$\dots$	p_f	p_{A_1}	p_{A_2}	p_{A_3}	$\dots$	$\dots$	p_{A_m}	0	0	0	$-\delta_{p\Sigma}$
0	0	0	$\dots$	$\dots$	0	$-a_{1, f+1}$	$-a_{2, f+1}$	$-a_{3, f+1}$	$\dots$	$\dots$	$-a_m, f+1$	0	0	0	$-\delta_{f+1}$
0	0	0	$\dots$	$\dots$	0	$-a_{1, f+2}$	$-a_{2, f+2}$	$-a_{3, f+2}$	$\dots$	$\dots$	$-a_m, f+2$	0	0	0	$-\delta_{f+2}$
$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$	$\dots$
0	0	0	$\dots$	$\dots$	0	$-a_{-f}$	$-a_{-f}$	$-a_{-f}$	$\dots$	$\dots$	$-a_{-f}$	0	0	0	$-\delta_f$

Расширенная матрица для расчета равновесного состава гетерогенной диссоциированной смеси при p , $T = \text{Const}$

1	0	0	...	0	— a_{11}	— a_{21}	— a_{31}	...	...	— a_{m1}	0	0	...	0	— K'_1
0	1	0	...	0	— a_{12}	— a_{22}	— a_{32}	...	...	— a_{m2}	0	0	...	0	— K'_2
0	0	1	...	0	— a_{13}	— a_{23}	— a_{33}	...	...	— a_{m3}	0	0	...	0	— K'_3
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	1	— a_{1f}	— a_{2f}	— a_{3f}	...	...	— a_{mf}	0	0	...	0	— K'_f
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$	...	$a_{1f}n_f$	n_{A_1}	0	0	...	...	0	$a_{1,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{1,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{1f}n_{fs}$	$\bar{K}_{A_1}$
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$	...	$a_{2f}n_f$	0	n_{A_2}	0	...	...	0	$a_{2,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{2,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{2f}n_{fs}$	$\bar{K}_{A_2}$
$a_{31}n_1$	$a_{32}n_2$	$a_{33}n_3$	...	$a_{3f}n_f$	0	0	n_{A_3}	...	...	0	$a_{3,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{3,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{3f}n_{fs}$	$\bar{K}_{A_3}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$	...	$a_{mf}n_f$	0	0	0	...	...	n_{A_m}	$a_{m,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{m,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{mf}n_{fs}$	$\bar{K}_{A_m}$
p_1	p_2	p_3	...	p_f	p_{A_1}	p_{A_2}	p_{A_3}	...	...	p_{A_m}	0	0	...	0	$\bar{K}_p$
0	0	0	...	0	— $a_{1,f+1}$	— $a_{2,f+1}$	— $a_{3,f+1}$	...	...	— $a_{m,f+1}$	0	0	...	0	— $\bar{K}_{f+1}$
0	0	0	...	0	— $a_{1,f+2}$	— $a_{2,f+2}$	— $a_{3,f+2}$	...	...	— $a_{m,f+2}$	0	0	...	0	— $\bar{K}_{f+2}$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	0	— a_{1f}	— a_{2f}	— a_{3f}	...	...	— a_{mf}	0	0	...	0	— $\bar{K}_f$

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T}\right)_p - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T}\right)_p = -K'_j. \quad (6.24)$$

Итак, из уравнений (5.13), (5.14) и (5.15) получены дифференцированием по $\ln T$ при $p = \text{const}$ уравнения (6.18), (6.20) и (6.22). Новая система уравнений является линейной относительно производных вида $(\partial \ln f / \partial \ln T)_p$. Коэффициенты при производных и свободные члены уравнений можно представить расширенной матрицей, которая приведена на стр. 49.

Для определения производных вида $(\partial \ln f / \partial \ln p)_T$ систему уравнений (5.13), (5.14) и (5.15) нужно дифференцировать по $\ln p$ при $T = \text{const}$. Имея в виду, что при постоянной температуре $\ln K_j$ и $\ln p_j^s$ не зависят от давления, получим:

$$(1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p}\right)_T - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T = 0, \quad (6.25)$$

$$\sum_j \left[a_{ij} (1 - \delta_{jk}) n_i \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p}\right)_T + a_{ij} n_{js} \delta_{jk} \left(\frac{\partial \ln n_{js}}{\partial \ln p}\right)_T \right] + n_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T - B_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p}\right)_T = 0, \quad (6.26)$$

$$\sum_j p_j (1 - \delta_{jk}) \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p}\right)_T + \sum_i p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T = p. \quad (6.27)$$

Частными случаями выражения (6.25) являются уравнения: для неконденсированных веществ ($\delta_{jk} = 0$)

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T - \sum_i a_{ii} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T = 0, \quad (6.28)$$

для конденсированных веществ ($\delta_{jk} = 1$)

$$\sum_i a_{ik} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p}\right)_T = 0. \quad (6.29)$$

Уравнения (6.25) — (6.27) образуют систему уравнений, линейных относительно производных вида $(\partial \ln f / \partial \ln p)_T$. Расширенная матрица этой системы отличается от матрицы для вычислений производных по температуре только столбцом свободных членов. Вариант такой матрицы также представлен на стр. 50.

Решение системы уравнений, представленной матрицей на стр. 50, дает значения всех производных реагирующей смеси в состоянии равновесия. Следует отметить, что сохраняется ранее использовавшийся алгоритм решения. Кроме того, почти полная тождественность матриц на стр. 49 и 50 существенно сокращает трудоемкость расчета.

Для гомогенного рабочего тела легко получить частный случай системы уравнений для определения частных производных. Поскольку отсутствуют конденсированные компоненты смеси, отсутствуют и их соответствующие частные производные, то есть

$$\left(\frac{\partial \ln n_{js}}{\partial \ln T}\right)_p = 0, \quad \left(\frac{\partial \ln n_{js}}{\partial \ln p}\right)_T = 0;$$

величины δ_{jk} соответственно равны нулю.

Системы линейных уравнений для определения частных производных принимают следующий вид:

для определения частных производных по $\ln T$ при $p = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T}\right)_p - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T}\right)_p = -K'_j, \quad (6.30)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T}\right)_p + n_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T}\right)_p - B_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T}\right)_p = 0, \quad (6.31)$$

1	0	0	...	0	$-a_{11}$	$-a_{21}$	$-a_{31}$	...	$-a_{m1}$	0	0	...	0	0	0
0	1	0	...	0	$-a_{12}$	$-a_{22}$	$-a_{32}$	...	$-a_{m2}$	0	0	...	0	0	0
0	0	1	...	0	$-a_{13}$	$-a_{23}$	$-a_{33}$	...	$-a_{m3}$	0	0	...	0	0	0
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	1	$-a_{1f}$	$-a_{2f}$	$-a_{3f}$	...	$-a_{mf}$	0	0	...	0	0	0
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$	...	$a_{1f}n_f$	n_{A_1}	0	0	...	0	$a_{1,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{1,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{1l}n_{ls}$	$-B_1$	0
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$	...	$a_{2f}n_f$	0	n_{A_2}	0	...	0	$a_{2,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{2,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{2l}n_{ls}$	$-B_2$	0
$a_{31}n_1$	$a_{32}n_2$	$a_{33}n_3$	...	$a_{3f}n_f$	0	0	n_{A_3}	...	0	$a_{3,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{3,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{3l}n_{ls}$	$-B_3$	0
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$	...	$a_{mf}n_f$	0	0	0	...	n_{A_m}	$a_{m,f+1}n_{(f+1)s}$	$a_{m,f+2}n_{(f+2)s}$	...	$a_{ml}n_{ls}$	$-B_m$	0
p_1	p_2	p_3	...	p_f	p_{A_1}	p_{A_2}	p_{A_3}	...	p_{A_m}	0	0	...	0	0	p
0	0	0	...	0	$-a_{1,f+1}$	$-a_{2,f+1}$	$-a_{3,f+1}$	...	$-a_{m,f+1}$	0	0	...	0	0	0
0	0	0	...	0	$-a_{1,f+2}$	$-a_{2,f+2}$	$-a_{3,f+2}$	...	$-a_{m,f+2}$	0	0	...	0	0	0
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	0	$-a_{1l}$	$-a_{2l}$	$-a_{3l}$	...	$-a_{ml}$	0	0	...	0	0	0

Расширенная матрица для определения частных производных по p при $T = \text{Const}$

$$\sum_j p_j \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_i p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln T} \right)_p = 0; \quad (6.32)$$

для определения частных производных по $\ln p$ при $T = \text{const}$

$$\left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p} \right)_T - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad (6.33)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p} \right)_T + n_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p} \right)_T - B_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad (6.34)$$

$$\sum_j p_j \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln p} \right)_T + \sum_i p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln p} \right)_T = p. \quad (6.35)$$

Частные производные состава и величины M_T необходимы для вычисления равновесных свойств смеси: термических коэффициентов, теплоемкостей, скорости звука и др.

§ 4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАСЧЕТА

Расчет равновесного состава и соответствующих частных производных обычно производится на ЭВМ.

Решение производится в следующей последовательности.

1. При заданной температуре по табличным данным или аппроксимирующим полиномам определяют значения термодинамических функций I_q^0 , S_q^0 , C_{pq}^0 , а для зависимых компонентов и $\ln K_q^0$. Для тех веществ, которые при данной температуре могут находиться в конденсированном состоянии, определяют величины I_{qs}^0 , S_{qs}^0 , C_{qs}^0 , $\ln p_q^s$.

2. Задают значения неизвестных $\ln p_q$ в нулевом приближении. При выполнении расчетов на ЭВМ эти величины можно задать произвольно, например, приняв их все равными заданному давлению. В нулевом приближении n_{js} считают равными нулю.

3. Определяют величины, необходимые для образования расширенной матрицы: δ_j , δ_i , B_i , δ_p , p_Σ .

4. В результате преобразования матрицы по компактной схеме находят поправки к величинам $\ln p_i$ и $\ln M_T$, а затем по формуле (6.7) — поправки к зависимым компонентам.

5. По формулам (5.22) или (5.30) производят уточнение неизвестных. Здесь же делают проверку на возможность возникновения или исчезновения конденсированных фаз, изменяя систему уравнений в зависимости от результатов проверки.

6. По формуле (6.10) контролируют точность решения. Если решение не достигнуто, повторяют расчет с использованием уточненных значений неизвестных.

7. Если решение достигнуто, определяют величины частных производных состава и величину M_T .

§ 5. ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

После того, как равновесный состав (числа молей n_j , n_{js}) и число M_T определены с необходимой точностью, можно вычислить ряд характерных величин для смеси в состоянии равновесия.

Молярные доли газообразных компонентов смеси можно найти по известному соотношению:

$$x_j = \frac{n_j}{N} = \frac{p_j}{p}. \quad (6.36)$$

Содержание конденсированных веществ в смеси удобнее характеризовать не числами молей n_{js} , полученными в расчете, а **весовыми долями** z_j . Для определения последних необходимо знать вес продуктов сгорания. Так как расчет выполнялся для M_T молей топлива, а вес условного моля топлива равен μ_T (см. главу I), то весовое количество топлива и продуктов сгорания составляет $\mu_T M_T$ килограммов.

Теперь весовые доли веществ в конденсированном состоянии можно найти так:

$$z_j = \frac{\mu_j n_{js}}{\mu_T M_T}, \quad (6.37)$$

где μ_j — молекулярный (атомный вес) j -го конденсированного вещества.

Суммарная весовая доля конденсата в смеси составляет

$$z = \sum_{jk} z_j.$$

Величины x_j , z_j являются одной из разновидностей записи состава в относительной форме.

Для многих целей необходима величина среднего молекулярного веса. Ее можно определить следующим образом. При расчете на $\mu_T M_T$ кг топлива суммарное число молей газообразных продуктов равно общему давлению p . Следовательно, **средний молекулярный вес смеси**, представляющий собой отношение полного веса продуктов к числу молей газовой фазы, составляет

$$\mu = \frac{\mu_T M_T}{p}. \quad (6.38)$$

Средний молекулярный вес газовой фазы гетерогенной смеси может быть определен по формуле

$$\mu_T = \frac{\mu_T M_T (1-z)}{p} = \mu (1-z). \quad (6.39)$$

Установим в заключение связь между логарифмическими производными $(\partial \ln M_T / \partial \ln T)_p$,

$(\partial \ln M_T / \partial \ln p)_T$ и соответствующими логарифмическими производными молекулярного веса. Для этого продифференцируем уравнение (6.38). В результате получаем

$$\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p, \quad (6.40)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T - 1. \quad (6.41)$$

Для нереагирующей смеси $\mu = \text{const}$, следовательно, логарифмические производные величины M равны, соответственно, нулю и единице.

Глава VII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

В главе рассмотрен метод расчета термодинамических свойств реагирующей идеальной смеси. Расчетные формулы основаны на термодинамике и химической термодинамике [219, 488, 646]. Вывод этих формул приводится в ряде работ, например, [6, 8, 17, 25, 221, 334, 382, 399, 470, 715, 916].

Необходимыми исходными данными для расчета термодинамических свойств идеальной смеси являются равновесный состав и его частные производные, термодинамические свойства индивидуальных веществ.

Частные производные состава, необходимые для расчета таких равновесных свойств смеси, как термические коэффициенты, теплоемкость, скорость звука, могут быть определены по методам главы VI Справочника, либо по аналогичным ему методам работ [715, 761, 821, 934].

Применяемые в главе расчетные соотношения взяты из работ авторов Справочника [6, 17, 25], приближенные соотношения типа приведенных в работах [372, 407] не используются.

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

1.1. Исходные данные

Равновесный состав продуктов сгорания при некоторых значениях температуры T и давления p определен в следующей форме: в смеси содержится $l+m$ индивидуальных веществ; в газовой фазе каждое вещество присутствует в количестве n_i молей ($i=1, 2, 3, \dots, l+m$); некоторые вещества одновременно присутствуют в конденсированном состоянии в количестве n_{is} молей. Если эти данные получены методом, изложенным в гл. VI, то общее количество продуктов сгорания составляет $\mu_T M_T$ килограммов или, согласно (6.38), $\rho \mu$ килограммов.

Термодинамические свойства газообразных индивидуальных веществ, I_i^0, S_i^0 , и конденсированных веществ, I_{is}^0, S_{is}^0 , заимствуются из Справочника [419].

1.2. Термодинамические функции смеси

Термодинамические функции 1 кг идеальной смеси определяются следующим образом.

Энтальпия

$$i = \frac{\sum n_i I_i^0 + \sum n_{is} I_{is}^0}{\rho \mu}. \quad (7.1)$$

Внутренняя энергия

$$u = \frac{\sum n_i U_i^0 + \sum n_{is} U_{is}^0}{\rho \mu}. \quad (7.2)$$

Для идеальных газов

$$U_i^0 = I_i^0 - R_0 T.$$

Для конденсированных веществ

$$U_{is}^0 = I_{is}^0.$$

Энтропия

$$s = \frac{\sum n_i (S_i^0 - R_0 \ln n_i) + \sum n_{is} S_{is}^0}{\rho \mu}. \quad (7.3)$$

В приведенных выше формулах величины с индексом «s» относятся к веществам в конденсированном состоянии, символами I_i^0, U_i^0, S_i^0 обозначены энтальпия, внутренняя энергия и энтропия i -го компонента при температуре T и давлении в 1 атм (стандартном состоянии). Для простоты записи в приведенных выше и последующих выражениях суммирование во второй сумме формально распространено на все компоненты, хотя в действительности следует суммировать лишь по индексам веществ, присутствующих в конденсированном состоянии.

Остальные термодинамические функции (термодинамический потенциал, изохорно—изотермический потенциал и др.) определяются по обычным термодинамическим соотношениям с помощью величин i и s .

§ 2. ТЕРМИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Изменение термодинамического состояния системы во многих случаях может быть описано дифференциальными уравнениями тер-

модинамики. Для этих уравнений необходимы частные производные различных термодинамических величин. Наиболее часто применяемые из них приведены в таблице 7.1 [219].

и используем уравнение состояния в виде

$$v = \frac{R_0 T}{p\mu}.$$

Т а б л и ц а 7.1

Некоторые дифференциальные термодинамические соотношения

	$p=\text{Const}$	$T=\text{Const}$	$v=\text{Const}$	$s=\text{Const}$	$u=\text{Const}$	$i=\text{Const}$
(∂p)	—	—1	$-\alpha_p v$	$-\frac{c_p}{T}$	$\alpha_p p v - c_p$	$-c_p$
(∂T)	1	—	$-\beta_T v$	$-\alpha_p v$	$(\beta_T p - \alpha_p T) v$	$(1 - \alpha_p T) v$
(∂v)	$\alpha_p v$	$\beta_T v$	—	$c_v \beta_T \frac{v}{T}$	$c_v \beta_T v$	$(c_v \beta_T + \alpha_p v) v$
(∂s)	$\frac{c_p}{T}$	$\alpha_p v$	$-c_v \beta_T \frac{v}{T}$	—	$c_v \beta_T \frac{p v}{T}$	$c_p \frac{v}{T}$
(∂u)	$c_p - \alpha_p p v$	$(\alpha_p T - \beta_T p) v$	$-c_v \beta_T v$	$-c_v \beta_T \frac{p v}{T}$	—	$(c_p - \alpha_p p v) v -$ $-c_v \beta_T p v$
(∂i)	c_p	$(\alpha_p T - 1) v$	$-(c_v \beta_T +$ $+ \alpha_p v) v$	$-c_p \frac{v}{T}$	$c_v \beta_T p v -$ $-(c_p - \alpha_p p v) v$	—

Примечание: Производная вида $(\partial y / \partial x)_z$ есть результат деления величины (∂y) , взятой на пересечении строки (∂y) и столбца z , на величину ∂x (пересечение строки (∂x) и столбца z). Например: $(\partial s / \partial v)_T = \alpha_p v / \beta_T v = \alpha_p / \beta_T$.

Как видно из таблицы, для определения любой производной нужно задать параметры состояния системы p, v, T , теплоемкости c_p, c_v , термические коэффициенты α_p и β_T .

Согласно определению, термические коэффициенты записываются следующим образом:

изобарный коэффициент расширения

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (7.4)$$

изотермический коэффициент сжатия

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad (7.5)$$

изохорный коэффициент давления

$$\gamma_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (7.6)$$

Последний можно выразить через предыдущие:

$$\gamma_v = \frac{1}{p} \cdot \frac{\alpha_p}{\beta_T}, \quad (7.7)$$

поэтому достаточно определить наиболее употребительные коэффициенты α_p и β_T .

Представим термические коэффициенты следующим образом:

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

$$\beta_T = -\frac{1}{p} \left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p} \right)_T$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln T} \right)_p = 1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p,$$

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln p} \right)_T = - \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right].$$

В итоге получаем

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right], \quad (7.8)$$

$$\beta_T = \frac{1}{p} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right], \quad (7.9)$$

где логарифмические производные молекулярного веса смеси определяются методами, описанными в предыдущей главе.

§ 3. ТЕПЛОЕМКОСТИ

Если при протекании какого-либо процесса многокомпонентное рабочее тело находится в состоянии химического равновесия, то эффективная теплоемкость рабочего тела должна определяться с учетом теплоты химических реакций. Такая теплоемкость называется **равновесной**.

Согласно определению, теплоемкость при постоянном давлении должна быть записана так:

$$c_p = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p.$$

Если применить эту формулу к реагирующей смеси, то получим равновесную теплоемкость c_p , учитывающую не только изменение энтальпии, но и изменение состава в зависимости от температуры. Имея в виду, что величина i представлена формулой (7.1), запишем:

$$c_p = \frac{\sum n_i C_{pi} + \sum n_{is} C_{is}}{\rho \mu} + \frac{1}{\rho \mu T} \left[\sum n_i I_i^0 \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p + \sum n_{is} I_{is}^0 \left(\frac{\partial \ln n_{is}}{\partial \ln T} \right)_p \right] - \frac{i}{T} \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p. \quad (7.10)$$

Первый член выражения (7.10) представляет собой тепло, идущее на изменение температуры смеси постоянного состава. Это обычная **замороженная** теплоемкость

$$c_{pf} = \frac{\sum n_i C_{pi} + \sum n_{is} C_{is}}{\rho \mu}, \quad (7.11)$$

поскольку для нереагирующей смеси постоянного состава производные

$$\left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p, \left(\frac{\partial \ln n_{is}}{\partial \ln T} \right)_p, \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p$$

обращаются в нуль. Следует отметить, что хотя состав смеси при определении замороженной теплоемкости считается постоянным, он является равновесным и соответствует заданной температуре и давлению.

Остальная часть выражения (7.10) представляет тепло, идущее на изменение состава равновесной смеси. Соответствующие частные производные определены методами, изложенными в § 3 гл. VI.

Теплоемкость при постоянном объеме определяется выражением

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v.$$

Ее можно найти с помощью известного термодинамического соотношения

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Используя таблицу (7.1), получим

$$c_v = c_p - \frac{\alpha_p^2}{\beta_T} v T$$

или, с учетом формул (7.8) и (7.9)

$$c_v = c_p - R \frac{\left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right]^2}{\left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]}. \quad (7.12)$$

Для нереагирующей смеси

$$\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T = 0.$$

Следовательно, из (7.12) получается, как частный случай, обычное соотношение для замороженных теплоемкостей:

$$c_{vf} = c_{pf} - R. \quad (7.13)$$

По известным значениям теплоемкостей определяют их отношения: равновесных теплоемкостей

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v}, \quad (7.14)$$

замороженных теплоемкостей

$$\kappa_f = \frac{c_{pf}}{c_{vf}}. \quad (7.15)$$

§ 4. СКОРОСТЬ ЗВУКА

Общим выражением для определения скорости звука является

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right),$$

где производная берется при условиях, имеющих место в звуковой волне. В случае энергизированности и отсутствия релаксационных явлений процессы сжатия и разрежения в звуковой волне являются изоэнтальпическими, и, следовательно,

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s. \quad (7.16)$$

При распространении звуковых колебаний в реагирующей среде процесс в звуковой волне будет изоэнтальпическим, если:

1) частота колебаний велика, а скорости химических и фазовых превращений малы, в результате чего состав смеси не успевает изменяться при прохождении звуковой волны, частицы конденсата остаются неподвижными и имеют постоянную температуру. Процесс в волне протекает как в нереагирующей смеси; скорость звука называют **замороженной**;

2) скорости химических и фазовых превращений велики, а частота колебаний незначительна. При сжатии и разрежении в звуковой волне состав смеси успевает изменяться в соответствии с изменением температуры и давления. При прохождении волны поддерживается химическое и фазовое равновесие; частицы конденсата имеют параметры, равные параметрам газа; скорость звука называют **равновесной**.

Определим производную $(\partial p / \partial v)_s$. Для этого воспользуемся таблицей дифференциальных термодинамических соотношений 7.1.

В результате имеем

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_s = -\frac{c_p}{c_v} \frac{1}{\beta_T v} = -\frac{\kappa p}{\beta_T}.$$

Подставляя эту производную в (7.16) и учитывая уравнение состояния и формулу для β_T , получим для равновесной скорости звука

$$a^2 = \frac{\kappa RT}{1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T} \quad (7.17)$$

Для нереагирующей смеси $(\partial \ln \mu / \partial \ln p)_T = 0$, а отношение замороженных теплоемкостей — κ_f , следовательно, из (7.17), как частный случай, получаем выражение для скорости звука в рабочем теле постоянного состава (замороженной скорости звука):

$$a_f^2 = \kappa_f RT. \quad (7.18)$$

Для двухфазной среды важной характеристикой является скорость распространения

звука в газовой фазе. Общее выражение для этой скорости звука может быть записано так:

$$a_z^2 = \frac{\kappa_z RT}{(1-z) \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]}, \quad (7.19)$$

где отношение теплоемкостей κ_z и производная $(\partial \ln \mu / \partial \ln p)_T$ определяются при условии $z = \text{const}$. Допущением является, что при распространении звуковой волны конденсированные частицы остаются неподвижными, их температура постоянна, отсутствуют фазовые переходы.

Глава VIII

СВОЙСТВА ПЕРЕНОСА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Изучение процессов переноса в газах и определение теплофизических величин: коэффициентов вязкости, теплопроводности, диффузии представляет собой обширную и сложную проблему. Разносторонние исследования в этой области проводятся в течение многих десятилетий. Теоретические основы процессов переноса представлены в работах [143, 472, 758], в [143, 758] содержатся также наиболее существенные экспериментальные результаты.

Теоретический расчет является основным источником информации о теплофизических свойствах продуктов сгорания. Это обусловлено высокими температурами (~ 2000 — 4000°K) и чрезвычайным разнообразием состава продуктов сгорания, а также необоснованностью экстраполяции экспериментальных низкотемпературных данных в область высоких температур.

Вопросы теории, расчета и эксперимента в области свойств переноса рассматриваются в специальных монографиях и статьях, например, [143, 260, 357, 397, 472, 483, 542, 572, 605, 637, 651—653, 685, 754, 758, 844, 847, 876, 1030], обзорах [288, 478, 576, 586, 631, 636, 673, 748, 831, 833, 931, 984, 1065, 1074, 1075], справочниках [82, 153, 459, 730, 930], трудах различных конференций [416, 420, 1044]. Это позволяет ограничиться в настоящем Справочнике лишь окончательными расчетными формулами и основными литературными источниками, относящимися к индивидуальным веществам и некоторым смесям — продуктам сгорания приводимых в Справочнике топлив. Ниже кратко рассматриваются основные результаты молекулярно-кинетической теории, на основе которых в Справочнике приведены расчетные формулы.

§ 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Статистические методы расчета коэффициентов переноса основаны на решении системы интегро-дифференциальных уравнений Больцмана. Эта система интегро-дифференциальных уравнений для функций распределения f_i индивидуальных веществ смеси при отсутствии внешних сил имеет следующий вид:

$$\frac{\partial f_i}{\partial \tau} + (\mathbf{v}_i \nabla f_i) = \sum_j \iiint (f_i f_j' - f_i f_j) g_{ij} b db d\omega d\mathbf{v}_j, \quad (8.1)$$

где $f_i = f_i(\tau, \mathbf{v}_i, \mathbf{r})$, $\mathbf{v}_i$ — скорость i -ой частицы до соударения, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, τ — время, b — параметр соударения, ω — азимутальный угол,

$$g_{ij} = |\mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j|,$$

штрих относится к величинам после соударения.

Система интегро-дифференциальных уравнений решается методом Энского путем разложения по малому параметру. В качестве нулевого приближения используются равновесные значения функций распределения

$$f_i^0 = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-m_i V_i^2 / 2kT), \quad (8.2)$$

где n_i — число молекул i -го вида в единице объема, m_i — масса молекулы, k — постоянная Больцмана, $\mathbf{V}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{w}_0$ — скорость молекул i -го вида относительно локальной среднemasовой скорости газа $\mathbf{w}_0$.

Если градиенты макроскопических параметров относительно невелики, то функции распределения f_i в каждой точке незначительно

отклоняются от локальных равновесных значений f_i^0 , поэтому можно ограничиться лишь первым приближением к функции f_i , то есть

$$f_i = f_i^0 (1 + \Phi_i), \quad (8.3)$$

где Φ_i — малая величина, являющаяся функцией V_i и макроскопических параметров среды.

Подставляя f_i из равенства (8.3) в систему уравнений Больцмана (8.1) и используя уравнения неразрывности, движения и энергии, можно записать:

$$\begin{aligned} f_i^0 \left[\frac{n_i}{n_i} (V_i \cdot d_i) + \left(B_i : \frac{\partial}{\partial r} w_0 \right) - \right. \\ \left. - \left(\frac{5}{2} - \frac{m_i}{2kT} V_i^2 \right) \left(V_i \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) \right] = \\ = 2\pi \sum_j \iint f_i^0 f_j^0 (\Phi_i' + \Phi_j' - \Phi_i - \Phi_j) g_{ij} b db d\mathbf{v}_j, \quad (8.4) \end{aligned}$$

где

$$d_i = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_i}{n} \right) + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{n_i m_i}{\rho} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial r}, \quad (8.5)$$

$$B_i = \left[\frac{m_i}{kT} V_i V_i - \frac{1}{3} \frac{m_i}{kT} V_i^2 U \right], \quad (8.6)$$

U — единичный тензор, $p = nkT$ — давление, n — суммарное число всех молекул в единице объема, $B_i : \frac{\partial}{\partial r} W_0$ — бискалярное произведение тензоров B_i и $\frac{\partial}{\partial r} w_0$, штрих относится к величинам после столкновения.

Как видно, левая часть интегрального уравнения (8.4) линейно зависит от градиентов макроскопических параметров среды. Поскольку функция Φ_i зависит от координат и времени только через величины n_i , w_0 , T и их производные, то эта функция должна иметь вид:

$$\begin{aligned} \Phi_i = -A_i \cdot \left(\frac{\partial \ln T}{\partial r} \right) - \\ - \left(B_i : \frac{\partial}{\partial r} w_0 \right) + n \sum_{j \neq i} C_{ij} \cdot d_j, \quad (8.7) \end{aligned}$$

где $A_i = V_i A_i(V_i)$, $C_{ij} = V_i C_{ij}(V_i)$;

$$B_i = \left(\frac{m_i}{kT} V_i V_i - \frac{1}{3} \frac{m_i}{kT} V_i^2 U \right) B_i(V_i);$$

$A_i(V_i)$, $C_{ij}(V_i)$, $B_i(V_i)$ — скалярные функции от V_i .

Подставляя выражение для Φ_i в уравнение (8.4) и приравнявая коэффициенты при одинаковых производных, получим интегральные уравнения, из которых в принципе могут быть определены функции A_i , B_i , C_{ij} . Техника решения интегральных уравнений основана на разложении скалярных функций A_i , B_i , C_{ij} в ряды по полиномам Сонина и подробно представлена в работах [143, 472].

Как известно, потоки массы $\vec{j}$ и энергии $\vec{q}$, тензор давления $\mathbf{p}$ могут быть выражены через диффузионную скорость $\vec{V}_j$ следующим образом:

$$\vec{j} = n_j m_j \vec{V}_j, \quad (8.8)$$

$$\mathbf{p} = \sum_j n_j m_j \vec{V}_j \vec{V}_j, \quad (8.9)$$

$$\vec{q} = \frac{1}{2} n_j m_j \vec{V}_j^2 \vec{V}_j, \quad (8.10)$$

где $\vec{V}_j$, согласно определению, равна:

$$\vec{V}_j = \frac{1}{n_j} \int V_j f_j dV_j = \frac{1}{n_j} \int V_j \Phi_j f_j^0 dV_j. \quad (8.11)$$

Подставим $\vec{V}_j$ в выражения (8.8) — (8.10) и используем решение для Φ_j в виде (8.7). Таким образом могут быть получены аналитические выражения для основных коэффициентов переноса: обобщенной диффузии

$$D_{ij} = \frac{\rho}{3nm_j} \sqrt{\frac{2kT}{m_i}} \int C_{ij} \frac{m_i}{2kT} V_i^2 f_i^0 dV_i, \quad (8.12)$$

вязкости

$$\eta = \frac{1}{15} \sum_j \frac{m_j^2}{2kT} \int B_j V_j^4 f_j^0 dV_j, \quad (8.13)$$

теплопроводности (записано без учета термодиффузионных членов)

$$\begin{aligned} \lambda' = -\frac{V^2}{3} kV \sqrt{kT} \sum_j \frac{1}{V_{mj}} \times \\ \times \int A_j \left(\frac{5}{2} - \frac{m_j}{kT} V_j^2 \right) \frac{m_j}{kT} V_j^2 dV_j. \quad (8.14) \end{aligned}$$

Как видно, коэффициенты переноса D_{ij} , η , λ' зависят от функций A_i , B_i , C_{ij} и в конечном итоге от коэффициентов разложения по полиномам Сонина. Как показали Чэпмен и Каулинг [472], эти коэффициенты могут быть выражены через совокупность интегралов столкновений Ω^{ls} , учитывающих динамику столкновений между молекулами. Таким образом, величины коэффициентов переноса непосредственно определяются динамикой межмолекулярного взаимодействия. Конкретные расчетные формулы для коэффициентов переноса η , D , λ приводятся в следующих разделах данной главы.

Необходимо остановиться на основных допущениях, которые используются при выводе уравнения Больцмана и классических зависимостей молекулярно-кинетической теории.

1. Предполагается, что в смеси газов молекулы индивидуальных веществ участвуют только в парных столкновениях, поэтому результаты расчетов могут оказаться ошибочными в условиях больших плотностей. Для функций распределения предполагается справедливым

принцип молекулярного «хаоса», то есть

$$f(V_i; V_j) = f(V_i)f(V_j).$$

2. Предполагается, что «квантово-механические» дифракционные эффекты пренебрежимо малы. Это исключает из рассмотрения область низких температур ($< 200^\circ \text{K}$ [143]), когда длина волны де Бройля становится по порядку величины сравнимой со средним расстоянием между молекулами.

3. Решение интегро-дифференциального уравнения Больцмана, как правило, ограничивается лишь первым приближением к функции распределения, что справедливо в условиях, когда градиенты основных макроскопических величин малы (относительное изменение меньше единицы на средней длине свободного пробега молекул). Простейшие расчеты показывают, что при давлении, например, в $0,1 \text{ МН/м}^2$, только в ударных волнах возможны большие градиенты макроскопических величин. При обычных условиях учет высших приближений к функции распределения практически не сказывается на результатах расчетов, приводя к их изменению на 1—2% [892, 967, 968].

4. Предполагается, что размеры газового объема велики по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул ($\sim 10^{-5} \text{ см}$). В противном случае молекулы будут чаще сталкиваться со стенками сосуда, чем друг с другом, и концепция сплошной среды теряет смысл. В таких условиях неопределенны понятия локальных значений плотности, скорости и температуры.

5. Основные выражения классической молекулярно-кинетической теории получены для смесей одноатомных нереагирующих газов со сферическим потенциалом межмолекулярного взаимодействия. Для коэффициентов диффузии и вязкости эти выражения часто оказываются применимыми и для более реальных моделей взаимодействия с приблизительно сферически симметричным потенциалом. В этом случае влияние неупругих столкновений (химическая реакция, переход поступательной энергии во вращательную, колебательную и обратно) на перенос массы и импульса относительно мало, часто мала также вероятность неупругих столкновений [845, 847]. Для несферических потенциалов взаимодействия необходимо специальное рассмотрение [201, 630, 633].

Существенных расхождений между рассчитанными и наблюдаемыми величинами следует ожидать для коэффициента теплопроводности смесей химически реагирующих многоатомных газов. В этом случае возникает необходимость в специальном рассмотрении особенностей переноса энергии в таких смесях.

Как показывают многочисленные экспери-

ментальные данные, кинетическая теория газов является надежным источником информации о свойствах переноса газов и их смесей. Важной и сложной задачей остается однако определение параметров взаимодействия между молекулами смеси. В настоящее время широкое распространение получили эмпирические модели межмолекулярного взаимодействия (потенциалы), параметры которых, в основном, определяются из экспериментальных данных и значительно реже — теоретическим расчетом. Несмотря на значительное количество экспериментальных исследований в области теплофизических свойств, сведения о параметрах потенциалов остаются ограниченными, особенно для диапазона повышенных (> 1000 — 2000°K) температур. В качестве примера в таблице 8.1 представлен перечень взаимодействий для которых величины параметров (интегралы столкновений или константы потенциалов) определялись экспериментально, либо обоснованно рассчитывались и, в большинстве случаев, проверялись сопоставлением с экспериментом. Здесь же указаны основные, наиболее доступные, литературные источники.

Как видно из таблицы 8.1, наибольшее количество данных относится к индивидуальным веществам продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы С, Н, О, N, и составляет примерно 10% взаимодействий, которые, по данным справочника [419], необходимо учитывать в расчетах. Для рассматриваемых в настоящем Справочнике топлив, в исходный состав которых могут входить элементы: О, Н, F, Cl, N, С, В, Ве, Al, Li, перечень взаимодействий с надежно определенными величинами параметров еще более ограничен (около 1% взаимодействий, которые необходимо учитывать). Поэтому без привлечения эмпирических формул для оценки параметров потенциалов расчет коэффициентов переноса продуктов сгорания большинства приводимых в Справочнике топлив в настоящее время невозможен. Это несомненно приводит к погрешностям в результатах расчетов, поэтому точность теоретических величин свойств переноса обычно ниже точности остальных расчетных характеристик продуктов сгорания.

Основными теплофизическими величинами, непосредственно зависящими от межмолекулярных сил, являются коэффициенты вязкости η , теплопроводности λ , диффузии (самодиффузии, бинарной D_{ij} и обобщенной D_{ij} диффузии), термодиффузии. Однако в настоящем Справочнике приводятся величины лишь двух коэффициентов, наиболее необходимых в инженерных расчетах процессов теплопередачи и трения: вязкости и теплопроводности. Это обусловлено, в основном, ограниченным объемом помещаемых в Справочнике таблиц

Основные сведения о параметрах межмолекулярного взаимодействия

Взаимодей- ствие	Литература	Взаимодей- ствие	Литература	Взаимодей- ствие	Литература
O—O	60, 62, 237, 238, 880, 985, 1051, 1095	O ₂ —NO	1095	H ₂ —BF ₃	943
O—H	239, 680, 818, 917	O ₂ —NH ₃	846	OH—OH	67, 239, 937
O—N	237, 880, 985, 1050, 1095	O ₂ —N	61	H ₂ O—H ₂ O	230, 232, 251, 655, 601, 781, 875, 1026
O—C	359—361, 568, 1039	H—H	50, 237, 238, 588, 589, 638, 679, 779, 1049		
O—O ₂	61, 880, 1051, 1095			H ₂ O ₂ —H ₂ O ₂	1026
O—N ₂	61, 880, 1050, 1095	H—H ₂	59, 502, 580, 611, 1047, 1069	N—N	60, 62, 880, 937, 985, 1048, 1095
O—OH	67, 239	H—OH	67, 239	N—N ₂	61, 880, 1048, 1095
O—NO	54, 1095	H ₂ —H ₂	59, 60, 143, 207, 232, 1026, 1047	N—CO	54
O—CO	54	H ₂ —N ₂	518, 604, 935	N ₂ —CO	54, 507, 604
O ₂ —O ₂	53, 55—58, 60—62, 138, 207, 232, 985, 1026, 1051, 1095	H ₂ —CO	194, 604	N ₂ —CO ₂	604, 943, 944 1061, 1068
		H ₂ —CO ₂	194, 604, 1071	N ₂ —NH ₃	846, 859
O ₂ —H ₂	518, 604, 1061	H ₂ —CH ₄	604	N ₂ —CCl ₄	935
O ₂ —N ₂	53, 55—58, 61, 518, 604	H ₂ —HCl	846	NO—NO	143, 781, 985, 1026
	1050, 1061, 1095	H ₂ —CCl ₄	935	N ₂ O—N ₂ O	143, 1026
O ₂ —H ₂ O	1061	H ₂ —NH ₃	846, 859	NO ₂ —NO ₂	531, 578
N ₂ O ₄ —N ₂ O ₄	531, 578	CF ₄ —CF ₄	143, 207, 230, 232, 503, 837, 1026	N ₂ —NO	54
NH ₃ —NH ₃	232, 251, 601, 655, 671, 875, 1026	CF ₄ —CCl ₄	935	Li—Li ₂	242
NH ₃ —CH ₄	846	F—F	238, 485, 486	Li—H	51, 818
NH ₃ —C ₂ H ₄	846	F—F ₂	485, 486	Li ₂ —Li ₂	242
C—C	804, 927	F ₂ —F ₂	143, 232, 485, 486, 1026	BF ₃ —BF ₃	924, 1026, 1058

Взаимодействие	Литература	Взаимодействие	Литература	Взаимодействие	Литература
CO—CO	54, 143, 207, 232, 462, 463, 507, 517, 781, 1026	HF—HF	1026	BCl ₃ —BCl ₃	1026
CO—CO ₂	194, 604, 943	FCN—FCN	1026	HCN—HCN	1026
CO ₂ —CO ₂	143, 207, 230, 232, 891, 1026	Cl—Cl	238	CCl ₄ —CCl ₄	822, 1026
CO ₂ —HCl	846, 859	Cl ₂ —Cl ₂	143, 232, 1026	C—N	362
CO ₂ —CH ₄	604	HCl—HCl	875, 1026	CH ₄ —CCl ₄	143, 232, 1026
CH ₄ —CH ₄	54, 108, 143, 230, 232, 253, 503, 686, 891, 960, 1026	NOCl—NOCl	875, 1026	C ₂ H ₂ —C ₂ H ₂	232, 253, 686, 891, 1026
		ClCN—ClCN	1026	C ₂ H ₄ —C ₂ H ₄	143, 822, 1026
O ₂ —CO	604, 1061	Li—Li	242, 358, 644, 818	C ₂ N ₂ —C ₂ N ₂	419
O ₂ —CO ₂	518, 604, 943, 1061	N—NO	53—55, 58, 230, 232, 503, 985, 1026, 1048		
O ₂ —CH ₄	1061	N ₂ —N ₂	56, 57, 60—62, 207, 891, 960, 1095		
O ₃ —O ₃	419				

ных данных (например, если состав продуктов сгорания в среднем состоит из 10 индивидуальных веществ, то число значений коэффициентов обобщенной диффузии составляет примерно 100). Вклад термодиффузии в коэффициент теплопроводности обычно незначителен, поэтому в дальнейшем термодиффузия не учитывается.

Количество расчетов коэффициентов переноса в газах, выполненных различными авторами, весьма значительно. Это расчеты для многих индивидуальных веществ, диссоциирующих газов (водород, фтор, пары воды, щелочные металлы), воздуха, различных по составу смесей технических газов. Расчеты теплофизических свойств продуктов сгорания более ограничены [9, 17, 289, 463, 952] и в большинстве случаев относятся к топливам, содержащим химические элементы С, Н, О, N (продукты сгорания природных газов в воздухе и кислороде). Для химических топлив типа O₂+керосин, N₂O₄+(CH₃)₂NNH₂ некоторые результаты представлены в работах [9, 17], для продуктов сгорания твердых топлив — в [702, 891]. В работе [9], основанной на результатах исследований 1962—1963 гг., сообщается о

программе, позволяющей производить оценочный расчет коэффициентов переноса любых по исходному составу топлива продуктов сгорания. Некоторые результаты этой работы использовались при подготовке материалов Справочника.

В последующих параграфах приводятся основные расчетные формулы, принятые в настоящем Справочнике.

§ 2. КОЭФФИЦИЕНТ ВЯЗКОСТИ

2.1. Индивидуальные вещества

Коэффициент вязкости индивидуального вещества η вычисляется по формуле

$$\eta_q = 0,26693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{\mu_q T}}{\sigma_q \cdot \Omega_q^{2,2\star}} \cdot f_\eta, \quad (8.15)$$

где σ_q — параметр потенциала, имеющий размерность длины; $\Omega_q^{2,2\star}$ (общее обозначение $\Omega_q^{L,\star}$) — приведенный интеграл столкновений; f_η — переменный поправочный множитель, незначительно отличающийся (не более 0,8%) от единицы.

Расчеты с учетом поправочного множителя немногочисленны [289]; в Справочнике, как и в подавляющем большинстве аналогичных по тематике работ, величина f_η принимается равной единице.

Выражение (8.15) широко используется в расчетах. Это, например, определение коэффициентов вязкости воздуха и его компонентов [92, 273, 371, 444, 487, 522, 534, 535, 639, 684, 856, 868, 879, 891, 905, 906, 1001, 1035, 1090, 1094], индивидуальных веществ продуктов сгорания углеводородных и других топлив [50, 242, 249, 250, 253, 463, 483, 574, 644, 818, 855, 891, 952, 1026, 1035], водорода [163, 273, 561, 611, 612, 640, 856, 1052], благородных газов, щелочных металлов и др., например [163, 483, 644, 818].

Наряду с теоретическим выражением (8.15) находят применение различные приближенные формулы. Часть из них основана на теории подобия, например, [95, 99, 471, 699, 1015], другие — чисто эмпирические [294, 295, 424, 544, 933].

В настоящем Справочнике коэффициент вязкости индивидуального вещества определяется по формуле (8.15), $f_\eta = 1,0$.

2.2. Смеси

Согласно молекулярно-кинетической теории, коэффициент вязкости равен:

$$\eta = - \frac{\begin{vmatrix} H_{11}H_{12}H_{13}\dots H_{1q}x_1 \\ H_{12}H_{22}H_{23}\dots H_{2q}x_2 \\ H_{13}H_{23}H_{33}\dots H_{3q}x_3 \\ \dots \\ H_{1q}H_{2q}H_{3q}\dots H_{qq}x_q \\ x_1 & x_2 & x_3 & \dots & x_q & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} H_{11}H_{12}H_{13}\dots H_{1q} \\ H_{12}H_{22}H_{23}\dots H_{2q} \\ H_{13}H_{23}H_{33}\dots H_{3q} \\ \dots \\ H_{1q}H_{2q}H_{3q}\dots H_{qq} \end{vmatrix}}, \quad (8.16)$$

где

$$H_{ii} = \frac{x_i^2}{\eta_i} + \sum_{q,q \neq i} \frac{2x_i x_q}{(\mu_i + \mu_q)} \frac{R_0 T}{p D_{iq}} \left(1 + \frac{3\mu_q}{5\mu_i} \frac{\Omega_{iq}^{2,2}\star}{\Omega_{ij}^{2,1}\star} \right), \quad (8.17)$$

$$H_{ij} = - \frac{2x_i x_j}{(\mu_i + \mu_j)} \frac{R_0 T}{p D_{ij}} \left(1 - \frac{3}{5} \frac{\Omega_{ij}^{2,2}\star}{\Omega_{ij}^{2,1}\star} \right). \quad (8.18)$$

Входящий в выражения (8.17) и (8.18) коэффициент бинарной диффузии D_{ij} , D_{iq} вычисляются по формуле:

$$D_{ij} = 0,2628 \cdot 10^{-6} \frac{T V T(\mu_i + \mu_j) / [2\mu_i \mu_j]}{\rho \sigma_{ij}^2 \Omega_{ij}^{1,1}\star} \frac{m^2}{сек}. \quad (8.19)$$

Для определения величин $\Omega_{ij}^{2,2}\star$ необходимы сведения о потенциальной энергии взаимодействия неодинаковых частиц. Этот вопрос обсуждается ниже. Вследствие высоких температур, многообразия типов взаимодействия в

зависимости от состава продуктов сгорания в расчетах для Справочника не используются различные частные методы определения коэффициентов диффузии [64, 132, 437, 438, 439, 441, 607].

Расчеты с использованием формул (8.16) — (8.19) многочисленны; большинство из них представлено в работах, упоминавшихся в пункте 2.1.

Наряду с выражением (8.16) для вычисления коэффициента вязкости смеси η широко используются формулы, основанные на разложении отношения определителей в ряд. Например, в работе [574] для определения коэффициента вязкости смесей рекомендуется формула:

$$\eta = \sum_i \frac{\eta_i x_i}{\sum_j \Phi_{ij} x_j}, \quad (8.20)$$

где

$$\Phi_{ij} = \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2 / 2 \sqrt{2} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (8.21)$$

Можно получить и более простой вариант формул, если при разложении определителей в ряд отношение $\Omega^{2,2}\star/\Omega^{2,1}\star$ принять равным 5/3. Однако для повышения точности получаемой таким образом формулы необходимо использовать эмпирический коэффициент, равный 1,385 [590]:

$$\eta = \sum_i \frac{x_i^2}{\frac{x_i^2}{\eta_i} + 1,385 \sum_{q,q \neq i} x_i x_q \frac{R_0 T}{p \mu_i D_{iq}}}. \quad (8.22)$$

Среди эмпирических формул привлекает своей простотой соотношение [1021]:

$$\eta = 0,27627 \cdot 10^{-5} \frac{V \mu T}{\sigma^2 \Omega^{2,2}\star(T^*)}, \quad (8.23)$$

где

$$\sigma = \sum_q x_q \sigma_q, \quad (8.24)$$

$$\epsilon/k = \frac{\sum_q x_q (\epsilon/k)_q \sigma_q^3}{\sigma^3}, \quad (8.25)$$

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}. \quad (8.26)$$

Возможность применения различных приближенных формул для смесей анализируется в работах [9, 17, 289, 430, 431, 463, 569, 574, 590, 695, 734, 770, 858, 861, 862, 963, 964, 972, 1087].

При подготовке настоящего Справочника авторами проведены специальные расчеты по оценке погрешностей формул (8.20), (8.22) и (8.23) по сравнению с (8.16). Расчеты выполнены для продуктов сгорания ряда топлив:

O_2 + керосин, $(CH_3)_2NNH_2$, C_2H_5OH ; N_2O_4 + $(CH_3)_2NNH_2$; $F_2 + H_2$, NH_3 , N_2H_4 ; H_2O_2 + B_5H_9 ; N_2O_4 + B_5H_9 и др. Некоторые типичные результаты представлены в таблице 8.2 (камера сгорания), таблицах 8.3—8.5 при $T=1000$ и $1500^\circ K$ (условная средняя температура пограничного слоя).

Таблица 8.2

O_2 + керосин

$\rho_{co} MH/m^2$	10,0			20,0		
$\alpha_{ок}$	0,6	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0
$T_{co}^\circ K$	3657	3865	3837	3729	3981	3955
$\delta_\eta(1)$	-1,8	-1,3	-1,1	-1,8	-1,3	-1,1
$\delta_\eta(2)$	3,2	3,9	4,1	3,1	3,7	3,9
$\delta_\eta(3)$	-4,3	-4,9	-5,1	-4,3	-5,0	-5,3
$\delta_\lambda(1)$	-2,7	-3,6	-4,2	-2,7	-3,7	-4,4
$\delta_\lambda(2)$	18,5	12,3	8,4	17,7	11,4	7,6

Таблица 8.3

$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\rho_{co}=15 MH/m^2$

$T^\circ K$	1000			1500		
$\alpha_{ок}$	0,6	0,8	1,0	0,6	0,8	1,0
$\delta_\eta(1)$	-0,6	-0,3	0,2	-1,8	-0,9	-0,4
$\delta_\eta(2)$	6,4	6,4	11,2	7,9	12,4	11,0
$\delta_\eta(3)$	-5,5	-5,7	-5,8	-4,4	-4,7	-5,2
$\delta_\lambda(1)$	-2,6	-2,8	-3,3	-2,8	-3,3	-4,4
$\delta_\lambda(2)$	8,4	6,5	-1,8	18,3	8,8	-8,74

Таблица 8.4

$F_2 + H_2$, $\rho_{co}=15 MH/m^2$

$T^\circ K$	1000			1500		
$\alpha_{ок}$	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
$\delta_\eta(1)$	-2,7	-1,4	-0,6	-3,2	-1,7	-0,7
$\delta_\eta(2)$	0,7	0,6	0,3	0,1	0,3	0,2
$\delta_\eta(3)$	-3,0	-3,2	-3,4	-2,3	-3,2	-3,4
$\delta_\lambda(1)$	-2,6	-1,8	-0,9	-3,0	-2,1	-1,1
$\delta_\lambda(2)$	23,1	15,2	6,1	23,0	14,5	5,6

Таблица 8.5

$F_2 + NH_3$, $\rho_{co}=15 MH/m^2$

$T^\circ K$	1000			1500		
$\alpha_{ок}$	0,4	0,6	0,8	0,4	0,6	0,8
$\delta_\eta(1)$	-2,1	-1,1	-0,4	-2,8	-1,6	-0,7
$\delta_\eta(2)$	0,8	0,9	0,8	-0,2	0,1	0,2
$\delta_\eta(3)$	-4,1	-3,5	-3,8	-3,2	-3,0	-3,1
$\delta_\lambda(1)$	-2,5	-1,7	-1,0	-2,9	-2,2	-1,4
$\delta_\lambda(2)$	21,3	13,8	5,4	22,2	14,2	5,8

Относительные погрешности формул (8.20), (8.22) и (8.23) обозначены соответственно $\delta\eta(1)$, $\delta\eta(2)$ и $\delta\eta(3)^*$ и выражены в процентах.

Как видно, среди трех приближенных формул выражение (8.20) является наиболее точным и в большинстве случаев дает небольшую погрешность. Тем не менее, для расчетов η в Справочнике приняты строгие формулы молекулярно-кинетической теории (8.16)—(8.18). Это обусловлено следующим. В большинстве теплотехнических расчетов важно знать не столько величины теплофизических коэффициентов, сколько их отношения (например, числа Pr, Sc). Поэтому систематические ошибки в величинах коэффициентов вязкости и теплопроводности, обусловленные, например, погрешностями в аппроксимации энергии взаимодействия, значительно уменьшаются в отношениях этих величин. При применении приближенных формул систематические ошибки подобного типа могут накапливаться в отношениях η/λ [1052].

2.3. Оценка влияния плотности

Как известно, основные формулы молекулярно-кинетической теории получены для разреженных газов, в том смысле, что их свойства переноса полностью определяются лишь бинарными столкновениями. Часто в качестве величины предельного давления, начиная с которого газ перестает быть разреженным, произвольно принимают одну атмосферу ($0,1 MH/m^2$).

Оценить влияние плотности на теплофизические свойства D , η , λ можно несколькими способами [143].

1. Используя неравновесную статистическую механику [776], которая позволяет для плотных газов в принципе достичь такой же точности в расчетах, что и для разреженных газов. Однако многие вопросы теории еще ждут своего практического решения.

Для упрощения практических расчетов в ряде работ [530, 643, 795, 796] используется условная модель тройных столкновений — столкновений между мономерами и димерами. Исходное индивидуальное вещество в этом случае рассматривается как бинарная смесь мономеров и димеров. При удачном выборе параметров потенциала пары мономер-димер наблюдается неплохое совпадение с экспериментом.

2. Теория Энскога, учитывающая при решении уравнения Больцмана особенности, обусловленные конечными размерами молекул. Решение Энскога справедливо лишь для модели

* В таблицах приведены также величины погрешностей $\delta\lambda(1)$ и $\delta\lambda(2)$, которые рассматриваются в следующем параграфе.

Влияние плотности на коэффициент вязкости, $T_{co}=3200^\circ K$

Вещ- во	ϵ							
	1	2	5	10	50	300	1000	3000
N ₂	0,96	0,61	0,34	0,22	0,08	0,02	0,01	0,00
O ₂	0,13	0,07	0,06	0,05	0,03	0,01	0,00	0,00
H ₂	0,49	0,29	0,14	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00
CO	1,34	0,84	0,46	0,29	0,10	0,03	0,01	0,00
CO ₂	1,08	0,57	0,31	0,21	0,08	0,03	0,01	0,01
CH ₄	0,34	0,14	0,09	0,07	0,04	0,02	0,01	0,00
C ₂ H ₄	1,69	0,85	0,44	0,29	0,11	0,04	0,02	0,01
H ₂ O	1,80	1,10	0,59	0,36	0,11	0,03	0,01	0,00
NH ₃	1,39	0,87	0,48	0,30	0,10	0,03	0,01	0,00

жестких сфер. Попытки модифицировать его решение применительно к более реальным молекулярным моделям пока не дали результатов из-за некоторых специфических недостатков, присущих исходному уравнению Энскога.

В качестве примера применения теории Энскога можно назвать работы [525, 501, 641].

3. Практическим методом, позволяющим сделать обоснованную оценку влияния плотности на свойства переноса, является принцип соответственных состояний (теория подобия). Работы в этой области многочисленны, например, [96, 153, 154, 243, 245, 435, 447, 464, 609, 645, 698, 778, 923, 1016, 1017, 1040].

4. Частные оценки влияния плотности на коэффициенты переноса могут быть сделаны на основе эмпирических соотношений, например, [433, 616, 930].

Предельное давление, начиная с которого целесообразно учитывать влияние плотности, может быть довольно высоким. Например, при температуре порядка $1000^\circ K$ для благородных газов, O₂, N₂ оно составляет 4,0—5,0 МН/м² [609].

Максимальное давление, принятое в настоящем Справочнике, составляет 50,0 МН/м², минимальная температура в камере сгорания — $1800^\circ K$. Вследствие отсутствия экспериментальных данных при таких условиях возможна лишь приближенная оценка влияния плотности.

Отношение коэффициента вязкости η при давлении p к соответствующему коэффициенту η_0 при $p=0,1$ МН/м² описывается выражением [245]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \sum_i \sum_j \frac{1}{(T^*)^i} A_{ij} \left(\frac{b_0}{V} \right)^j, \quad i=0 \div 4, \quad j=0 \div 4, \quad (8.27)$$

где A_{ij} — постоянные коэффициенты, $b_0 = 1,2615 \sigma^3$.

В таблицах 8.6—8.7 приведено относительное изменение коэффициента вязкости в процентах для ряда индивидуальных веществ — компонентов продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы С, Н, О, N.

Таблица 8.6

Влияние плотности на коэффициент вязкости, $T_{co}=1800^\circ K$

Вещ- во	ϵ							
	1	2	5	10	50	300	1000	3000
N ₂	3,99	2,38	1,26	0,79	0,26	0,07	0,03	0,01
O ₂	1,94	1,05	0,56	0,36	0,14	0,04	0,02	0,01
H ₂	0,48	0,33	0,16	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00
CO	4,72	2,86	1,50	0,92	0,30	0,08	0,03	0,01
CO ₂	5,83	3,01	1,51	0,94	0,33	0,10	0,04	0,02
CH ₄	3,33	1,62	0,81	0,52	0,19	0,06	0,03	0,01
C ₂ H ₄	8,41	4,16	2,03	1,25	0,43	0,13	0,05	0,03
H ₂ O	5,36	3,22	1,65	0,99	0,30	0,08	0,03	0,01
NH ₃	4,77	2,88	1,51	0,92	0,29	0,08	0,03	0,01

Расчеты выполнены по формуле (8.27) для условий в камере сгорания ($p_{co}=50,0$ МН/м², $\epsilon=1$, $T_{co}=1800^\circ K$ и $3200^\circ K$) и некоторых других степеней расширения газов ϵ . Результаты представлены лишь для тех молекулярных соединений, которые обычно преобладают в продуктах сгорания.

Как видно, изменение в коэффициенте вязкости вследствие высоких давлений в большинстве случаев не превосходит 5%, что укладывается в точность расчетов при высоких температурах. При этом величина отклонения существенно уменьшается с ростом ϵ .

Аналогичные оценки могут быть получены и для смесей, например, с помощью условной модели однокомпонентного газа [формулы (8.23)—(8.25)].

Таким образом, приведенные результаты по оценке влияния плотности на η позволяют в настоящем Справочнике не учитывать этого влияния. Можно ожидать аналогичных результатов и для других коэффициентов переноса [609], в том числе и для коэффициента теплопроводности.

§ 3. КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

3.1. Индивидуальные вещества

Удобным выражением для определения коэффициента теплопроводности λ индивидуального вещества q может служить безразмерное отношение

$$f = \frac{\lambda_q \mu_q}{\eta_q C_{vq}}, \quad (8.28)$$

где C_{vq} — мольная теплоемкость при постоянном объеме.

Для одноатомных газов величина f близка к 2,5 [472], поэтому расчетную формулу для коэффициента теплопроводности одноатомного газа можно представить в виде

$$\lambda'_q = 3,120 \cdot 10^5 \frac{\eta}{\mu} \quad (8.29)$$

где λ'_q — в $вт/м \cdot град$.

Теоретическое выражение для коэффициента теплопроводности многоатомного газа усложняется вследствие влияния внутренних степеней свободы: вращательной и колебательной. Величина f для многоатомных молекул меньше 2,5 и уменьшается с усложнением строения молекул. Эйкен предположил, что перенос различных видов внутренней и поступательной энергии можно рассматривать происходящим независимо друг от друга, следовательно, справедливо выражение:

$$\frac{\lambda \mu}{\eta} = f_{tr} C_{vtr} + f_{int} C_{vint}, \quad (8.30)$$

где C_{vtr} , C_{vint} — вклад поступательной и внутренних степеней свободы в общую теплоемкость газа. По аналогии с одноатомным газом Эйкен в своих работах принял $f_{tr} = 2,5$; величина f_{int} на основе упрощенной теории свободного пробега положена равной единице. Таким образом получается формула для известной поправки Эйкана

$$f_E = 1 + \frac{9}{4} \frac{R_0}{C_v}. \quad (8.31)$$

Поправка Эйкана дает хорошее совпадение с экспериментом при невысоких температурах ($\sim 300^\circ \text{K}$) для многих неполярных газов, однако при высоких температурах и для полярных газов расхождение получается значительным.

В последующих работах соотношение Эйкана было улучшено введением более физически достоверной величины f_{int} , которая определяется в предположении диффузионного механизма переноса энергии внутренних степеней свободы. Наибольшее распространение получило выражение Гиршфельдера [142]:

$$f_H = \frac{\rho D}{\eta} + \frac{3}{2} \frac{R_0}{C_v} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right), \quad (8.32)$$

где величина $\rho D / \eta = f_{int}$, D — коэффициент самодиффузии, принимаемый обычно одинаковым для всех возбужденных состояний молекул данного вещества q .

Выражения Эйкана и Гиршфельдера основаны на двух крайних предположениях о взаимодействии между различными видами энергии молекул: а) затрудненное взаимодействие между поступательной и внутренними степенями свободы (f_E), б) равновесное взаимодействие (локальное термодинамическое равновесие для различных степеней свободы) — f_H . Реальный процесс взаимодействия может быть в той или иной степени неравновесен, поэтому справедливо соотношение

$$f_E \leq f \leq f_H, \quad (8.33)$$

которое и подтверждается экспериментально, например, в работах [142, 894, 895, 959].

Теоретическое выражение для величины f , в котором учитывается происходящий при

столкновении молекул обмен энергией между поступательной и внутренними степенями свободы, получено Мейзоном и Мончиком [845, 847] на основе теории многоатомных молекул [143]:

$$f = f_H - \frac{2}{\pi C_{vk}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2 \sum_k \frac{C_{vk}}{Z_k}, \quad (8.34)$$

где C_{vk} — теплоемкость k -го вида внутренней энергии при $v = \text{const}$, Z_k — число столкновений, необходимое для обмена квантом k -го вида внутренней энергии с поступательной энергией.

Как видно из выражения (8.34), отклонения величины f от модифицированной поправки Эйкана f_H обусловлены в основном видами внутренней энергии с относительно небольшими числами релаксации. Для продуктов сгорания химических топлив ($T_{co} \sim 3000 - 4000^\circ \text{K}$) основной вклад вносят вращательная (C_{vrot} , Z_{rot}) и колебательная (C_{vvib} , Z_{vib}) формы внутренней энергии.

Как известно [519, 845, 877, 894, 895, 1006], число столкновений, необходимых для обмена вращательной энергией Z_{rot} при $T \sim 300^\circ \text{K}$, для исследованных веществ составляет порядка 10 (за исключением H_2); числа столкновений, необходимые для обмена колебательной энергией Z_{vib} (за исключением некоторых углеводородов), находятся в пределах $10^3 - 10^7$, так что $Z_{vib} \gg Z_{rot}$. Поэтому в данном Справочнике вклад колебательной энергии в величину λ при расчете поправки f учитывается только на основе диффузионного механизма переноса, следовательно

$$f = f_H - \frac{2}{\pi C_v} \left(\frac{5}{2} - \frac{\rho D}{\eta} \right)^2 \frac{C_{vrot}}{Z_{rot}}. \quad (8.35)$$

Теория вращательной релаксации еще далеко несовершенна, поэтому расчетными методами можно лишь дать оценку чисел столкновений, необходимых для обмена вращательной энергией, и качественно описать (для гомоядерных молекул) зависимость Z_{rot} от температуры [895, 902, 957] по формулам

$$Z_{rot}^{-1} \approx \frac{5\pi}{12} \left(\frac{4I}{m\sigma^2} \right) \exp \left(\frac{1}{T^*} \right), \quad (8.36)$$

$$Z_{rot} = Z_{rot}^\infty \left[1 + 2,784 \sqrt{\frac{1}{T^*} + 5,609 \frac{1}{T^*}} \right]^{-1}, \quad (8.37)$$

где $T^* = kT/\epsilon$,

I — момент инерции, m — масса молекулы, σ — параметр потенциала, Z_{rot}^∞ — предельное значение Z_{rot} при высоких температурах.

Основным источником информации о величинах чисел столкновений, необходимых для обмена вращательной энергией, является эксперимент [312, 313, 519, 520, 894, 895, 1003, 1006]. В данном Справочнике зависимость $Z_{rot}(T)$ учитывается по формуле (8.37).

В качестве иллюстрации роли вращательной релаксации в таблицах 8.8—8.9 приведены величины отклонений

$$\delta f \% = [(f_H - f) / f_H] \cdot 100 \%$$

для $T_{co} = 1800^\circ K$ и $T_{co} = 3200^\circ K$ и ряда значений степени расширения газов ϵ . Расчеты представлены лишь для основных индивидуальных веществ—компонентов продуктов сгорания

Таблица 8.8

Влияние вращательной релаксации, $T_{co} = 1800^\circ K$

Вещ- во	ϵ							
	1	2	5	10	50	300	1000	3000
N ₂	0,8	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1
O ₂	0,7	0,8	0,9	0,9	1,1	1,3	1,5	1,8
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,7
CO ₂	0,6	0,7	0,7	0,8	1,0	1,2	1,4	1,7
CH ₄	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,8	1,1	1,3
C ₂ H ₄	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,6
H ₂ O	1,0	1,1	1,3	1,5	1,9	2,6	3,1	3,7
NH ₃	2,6	2,9	3,4	3,8	5,1	6,9	8,4	10,2

Таблица 8.9

Влияние вращательной релаксации, $T_{co} = 3200^\circ K$

Вещ- во	ϵ							
	1	2	5	10	50	300	1000	3000
N ₂	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	1,0	1,1	1,3
O ₂	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,2
H ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CO	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	0,8	0,9	1,1
CO ₂	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,8	0,9	1,1
CH ₄	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
C ₂ H ₄	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
H ₂ O	0,6	0,7	0,8	0,9	1,1	1,5	1,8	2,1
NH ₃	1,6	1,8	2,0	2,2	2,8	3,8	4,7	5,8

ния топлив, содержащих химические элементы C, H, O, N; данные по Z_{rot} взяты из [894, 895, 973, 1006]. Как видно, роль вращательной релаксации, особенно при высоких температурах, относительно невелика, что допускает использование приближенных значений чисел Z_{rot} .

Для полярных молекул, кроме релаксации, необходимо учитывать резонансный обмен внутренней энергией без изменения поступательной энергии молекул, вероятность которого велика вследствие дальнедействующих сил. Согласно теории Мэйзона и Мончика [845], это может быть сделано путем замены коэффициента самодиффузии D в выражении (8.35) на величину D' :

$$D' = D(1 + Z'/Z_0)^{-1}, \quad (8.38)$$

где величина Z'/Z_0 рассчитывается по формулам работы [845], исходя из дипольного момента и моментов инерции молекул.

Величины Z_{rot} , Z'/Z_0 для индивидуальных веществ приводятся в соответствующих выпусках Справочника, где рассматриваются конкретные продукты сгорания.

Таким образом, коэффициент теплопроводности индивидуального вещества q определяется по формуле:

$$\lambda_q = f \cdot \frac{\eta_q}{\mu_q} \cdot (C_{pq} - R_0), \quad (8.39)$$

где C_{pq} —теплоемкость вещества q при постоянном давлении.

Многочисленные экспериментальные работы подтверждают применимость для практических целей теории многоатомных газов Мэйзона и Мончика. Предложены и другие зависимости для расчета коэффициента теплопроводности многоатомных газов, например [492, 621, 973], однако теория Мэйзона и Мончика применяется более широко.

3.2. Смеси

Традиционной формой представления коэффициента теплопроводности смеси λ является выражение:

$$\lambda = \lambda_f + \lambda_R, \quad (8.40)$$

$$\lambda_f = \lambda' + \lambda'', \quad (8.41)$$

где λ_f —коэффициент теплопроводности смеси не реагирующих газов;

λ_R —составляющая коэффициента теплопроводности, обусловленная переносом тепла химических реакций;

λ' —коэффициент теплопроводности смеси одноатомных газов;

λ'' —составляющая коэффициента теплопроводности, обусловленная переносом энергии внутренних степеней свободы.

1. **Определение λ' .** Строгое выражение молекулярно—кинетической теории для λ' представляет собой отношение детерминантов порядков $(2q + 1)$ и $2q$, однако с погрешностью около одного процента это отношение обычно записывают в виде [143]:

$$\lambda' = 4 \frac{\begin{vmatrix} L_{11}L_{12}L_{13}\dots L_{1q}x_1 \\ L_{12}L_{22}L_{23}\dots L_{2q}x_2 \\ L_{13}L_{23}L_{33}\dots L_{3q}x_3 \\ \vdots \\ L_{1q}L_{2q}L_{3q}\dots L_{qq}x_q \\ x_1 \ x_2 \ x_3 \ \dots x_q \ 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} L_{11}L_{12}L_{13}\dots L_{1q} \\ L_{12}L_{22}L_{23}\dots L_{2q} \\ L_{13}L_{23}L_{33}\dots L_{3q} \\ \vdots \\ L_{1q}L_{2q}L_{3q}\dots L_{qq} \end{vmatrix}}, \quad (8.42)$$

$$L_{ii} = -\frac{4x_i^2}{\lambda_i} - \frac{16T}{25\rho} \sum_{q,q \neq i} x_i x_q \times \\ \times \frac{[7,5\mu_i^2 + \mu_k^2(6,25 - 3B_{iq}^\star) + 4\mu_i \mu_q A_{iq}^\star]}{(\mu_i + \mu_q)^2 D_{iq}}, \quad (8.43)$$

$$L_{ij} = \frac{16T}{25\rho} \frac{x_i x_j \mu_i \mu_j}{(\mu_i + \mu_j)^2 D_{ij}} (13,75 - 3B_{ij}^\star - 4A_{ij}^\star), \quad (8.44)$$

$$A^\star = \Omega^{2,2} / \Omega^{1,1}, \quad (8.45)$$

$$B^\star = (5\Omega^{1,2} - 4\Omega^{1,3}) / \Omega^{1,1}. \quad (8.46)$$

Приведенные формулы довольно часто используются в расчетах [83, 163, 250, 273, 276, 463, 952, 965], сложные по составу смеси рассматриваются, например, в работах [250, 463, 952].

Нельзя не отметить широкое применение различного рода приближенных и эмпирических формул [95, 174, 310, 342, 431, 434, 474—476, 487, 535, 536, 569, 574, 695, 696, 850, 853, 864, 947, 949, 963, 964]. При подготовке настоящего Справочника авторами проводились специальные расчеты по оценке погрешностей ряда приближенных формул по сравнению с выражением (8.42) для продуктов сгорания топлив O_2 + керосин, $(CH_3)_2NNH_2$, C_2H_5OH ; N_2O_4 + $(CH_3)_2NNH_2$; F_2 + H_2 , NH_3 , N_2H_4 ; H_2O_2 + B_5H_9 и др. Некоторые типичные результаты представлены в таблице 8.2 (камера сгорания), таблицах 8.3—8.5 при $T=1000$ — $1500^\circ K$ (условная средняя температура пограничного слоя). В таблицах приведена относительная погрешность δ_λ (I) в процентах для следующей, достаточно типичной приближенной формулы [569]

$$\lambda' = \sum_i \frac{x_i \lambda'_i}{\sum_j \psi_{ij} x_j}, \quad (8.47)$$

$$\psi_{ij} = \left[1 + 2,41 \frac{(\mu_i - \mu_j)(\mu_i - 0,142\mu_j)}{(\mu_i + \mu_j)^2} \right] \times \\ \times \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda'_i}{\lambda'_j} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\mu_j}{\mu_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{2 \sqrt{2} \left(1 + \frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{\frac{1}{2}}}, \quad (8.48)$$

которая получена на основе разложения выражения (8.42) в ряд. Как видно, погрешность этой формулы по сравнению с выражением (8.42) относительно невелика и для продуктов сгорания упомянутых выше топлив редко превышает 5%. Это дало основание авторам Справочника широко использовать формулу (8.47) в оценочных расчетах величины коэффициента теплопроводности λ' продуктов сгорания химических топлив [9].

Для грубой оценки величины λ' смеси может оказаться полезной формула, записываемая на основе условной модели однокомпонентного газа в виде:

$$\lambda' = 3,12 \cdot 10^5 \frac{\eta}{\mu}, \quad (8.49)$$

где η , μ — коэффициент вязкости и молекулярный вес смеси соответственно. Погрешность этой формулы δ_λ (2) в процентах для продуктов сгорания упомянутых выше топлив составляет 15—20%. Некоторые типичные результаты также приведены в таблицах 8.2—8.5.

В настоящем Справочнике представляется возможным производить расчет величины λ' по строгим формулам (8.42)—(8.44), что обусловлено, в основном, теми же соображениями, что и при выборе формулы для расчета коэффициента вязкости η .

2. **Определение λ'' .** Строгий расчет составляющей коэффициента теплопроводности смесей λ'' представляет значительные трудности. Теоретическое решение этого вопроса приводится в работах Самуилова [355], Мэйзона и сотр. [877, 878]; приближенные формулы для условной модели однокомпонентного газа получены в работах Саксена и сотр. [974]. Однако отсутствие информации о неупругих столкновениях молекул большинства индивидуальных веществ в смесях не позволяет в настоящем Справочнике воспользоваться этими решениями. В то же время, как показано в [877], вклад энергии внутренних степеней свободы в коэффициент теплопроводности достаточно точно может быть оценен формулой Гиршфельдера [755], если использовать соответствующие величины коэффициентов теплопроводности индивидуальных веществ (экспериментальные или рассчитанные с учетом неупругих столкновений).

Формула Гиршфельдера, выведенная в предположении лишь упругих столкновений между молекулами и основанная на диффузионном механизме переноса энергии внутренних степеней свободы, записывается так:

$$\lambda'' = \sum_i \frac{(\lambda_i - \lambda'_i) x_i}{\sum_j x_j \frac{D_{ii}}{D_{ij}}}, \quad (8.50)$$

где D_{ii} — коэффициент самодиффузии индивидуального вещества i .

Примечательно, что в предельном случае квазиупругих столкновений формула (8.50) может быть получена из более общего выражения для величины коэффициента теплопроводности многоатомных газов [878]. Экспериментальная проверка точности формулы Гиршфельдера проводилась неоднократно. В качестве примера можно назвать работу [850].

Вариант формулы (8.50), принятый в настоящем Справочнике, имеет вид:

$$\lambda'' = \sum_i \frac{x_i \eta_i [f_i(C_{pi} - R_0) - 3,12 \cdot 10^6]}{\sum_j x_j \frac{D_{ij}}{D_{ij}}}. \quad (8.51)$$

После определения λ' по (8.42) — (8.44) и λ'' по (8.51) коэффициент теплопроводности замороженной смеси λ_f вычисляется по формуле (8.41).

3. Определение λ_R .

В реагирующих смесях поток тепла может быть существенно большим, чем в нереагирующих. Значительные количества энергии в виде тепла химических реакций переносятся молекулами, которые диффундируют вследствие градиента концентраций. Например, продукты сгорания, молекулы которых при высоких температурах поглощают тепло вследствие диссоциации, в низкотемпературной области выделяют тепло при рекомбинации. Дополнительный перенос тепла химических реакций учитывается составляющей коэффициента теплопроводности λ_R .

Общее выражение для величины λ_R получено в работах [571, 577] на основе предположения о локальном химическом равновесии. Исходная система уравнений состоит из уравнений химического равновесия и условий равенства нулю в стационарных условиях суммарных потоков атомов (как свободных, так и входящих в состав молекул):

$$\ln n_j - \sum_i a_{ij} \ln n_i + \ln K_j = 0, \quad (8.52)$$

$$W_i + \sum_j a_{ij} W_j = 0, \quad (8.53)$$

где W_q — мольный поток индивидуального вещества q .

Дифференцируя систему уравнений (8.52) — (8.53) и используя обычные уравнения диффузии, Батлер и Брокау получили следующее выражение для λ_R :

$$\lambda_R = - \frac{1}{R_0 T^2} \frac{\begin{vmatrix} A_{11}A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1q} & \Delta H_1 \\ A_{12}A_{22} & A_{23} & \dots & A_{2q} & \Delta H_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ A_{1q} & A_{2q} & A_{3q} & \dots & A_{qq} & \Delta H_q \\ \Delta H_1 & \Delta H_2 & \Delta H_3 & \dots & \Delta H_q & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} A_{11}A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1q} \\ A_{12}A_{22} & A_{23} & \dots & A_{2q} \\ A_{13}A_{23} & A_{33} & \dots & A_{3q} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ A_{1q}A_{2q} & A_{3q} & \dots & A_{qq} \end{vmatrix}}, \quad (8.54)$$

где

$$A_{ij} = \frac{R_0 T}{p} \times \sum_k \sum_l \left(a_{ik} a_{jk} \frac{x_l}{x_k} - a_{il} a_{jk} - a_{ik} a_{jl} + a_{il} a_{jl} \frac{x_k}{x_l} \right) / D_{kl}, \quad (8.55)$$

$$\Delta H_j = \sum_i a_{ij} I_i - I_j - \text{теплота реакции } j. \quad (8.56)$$

Как показывают расчетные данные, составляющая коэффициента теплопроводности λ_R во многих случаях существенно превосходит величину коэффициента λ_f . Однако реальное значение величины λ_R во многом определяется равновесностью химических реакций [63, 66, 173, 174, 528, 1004, 1006]. В тех случаях, когда условия локального химического равновесия выполняются, результаты экспериментов удовлетворительно совпадают с теоретическим расчетом.

Наряду с общим выражением для λ_R (8.54) в практических расчетах используются также уравнения, основанные на аддитивности вклада в λ_R отдельных реакций [733, 905, 906]. Оценка точности этих формул и роль вклада отдельных реакций для продуктов сгорания природных газов обсуждается в работе [47]. Для грубой оценки составляющей коэффициента теплопроводности λ_R используется также соотношение

$$\frac{\lambda_R}{\lambda_f} = \frac{c_p}{c_{pf}} - 1, \quad (8.57)$$

применение которого для продуктов сгорания некоторых химических топлив показано в работе [9].

В настоящем Справочнике расчет составляющей коэффициента теплопроводности λ_R выполняется по формулам (8.54) — (8.55).

3.3. Оценка влияния ионизации

Для рассматриваемых в Справочнике химических топлив ионизация продуктов сгорания весьма незначительна. В качестве типичного примера можно привести результаты термодинамического расчета углеводородных топлив типа $O_2 + \text{керосин}$, $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$. Согласно этим расчетам, при температуре около 3500° К концентрация электронов в продуктах сгорания составляет примерно $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-3}$ [469]. При этом ничтожно влияние ионизации на состав, молекулярный вес и термодинамические свойства продуктов сгорания.

Можно также показать, что, несмотря на высокую подвижность электронов, ионизация в этих условиях незначительно влияет и на

коэффициенты переноса. Так, для приведенного выше примера коэффициент теплопроводности продуктов сгорания λ составляет примерно 0,4 Вт/м град. Электронная составляющая коэффициента теплопроводности оценивается при этом величиной порядка 0,004 Вт/м град [442], то есть составляет около одного процента от λ . Влияние ионизации на коэффициент вязкости еще менее значительно. Таким образом, погрешности расчета величин λ и η более значительны, чем вклад ионизации. В связи с этим в настоящем Справочнике влияние ионизации на свойства переноса продуктов сгорания не учитывается.

§ 4. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Свойства переноса смеси заданного состава: коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии в основном определяются интегралами столкновений частиц $\Omega^{i,s}$. Эти интегралы в большинстве случаев являются функцией температуры и зависят от механизма столкновений. В свою очередь, механизм столкновений определяется потенциальной функцией (потенциалом) $\varphi(r)$, которая описывает силы взаимодействия между двумя частицами в зависимости от расстояния между ними r и их ориентации относительно друг друга.

Теория межмолекулярных сил подробно рассмотрена в ряде работ, например, в [143, 758]. Потенциальная энергия взаимодействия покоящихся частиц складывается из энергии кулоновского взаимодействия ядер и электронов, обменной энергии, энергии индукционного и дисперсионного взаимодействия (за вычетом кулоновского взаимодействия ядер и электронов). Потенциал взаимодействия — эмпирическая аппроксимация (модель) действительного взаимодействия между частицами.

Потенциал взаимодействия двух одноатомных частиц изображается на плоскости в виде кривой. Известны два основных вида таких потенциалов: потенциалы притяжения (кривая с потенциальной ямой) и потенциалы отталкивания. Для многоатомных молекул потенциальная энергия взаимодействия может аппроксимироваться поверхностью.

При известной аналитической зависимости потенциала $\varphi(r)$ интеграл столкновения $\Omega^{i,s}$ находится численным интегрированием по формулам [143]:

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr/r^2}{\left[1 - (b/r)^2 - \varphi(r) \frac{1}{2} mg^2\right]^{1/2}}, \quad (8.58)$$

$$Q^{(i)}(g) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos^i \chi) b db, \quad (8.59)$$

$$\Omega^{i,s}(T) = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-\gamma^2} \cdot \gamma^{2s+3} Q^{(i)}(g) d\gamma, \quad (8.60)$$

где χ — угол отклонения траекторий взаимодействующих молекул;

$Q^{(i)}(g)$ — сечение столкновения;

b — параметр столкновения — расстояние наибольшего сближения молекул при отсутствии взаимодействия (потенциала);

r_m — расстояние наибольшего сближения при наличии взаимодействия;

g — относительная начальная скорость молекул;

m — приведенная масса взаимодействующих молекул;

k — постоянная Больцмана.

$\gamma = \left(\frac{mg^2}{4kT}\right)^{1/2}$ — приведенная относительная начальная скорость.

В литературе обычно приносятся величины приведенных интегралов столкновений $\Omega^{i,s}\star$, представляющих отношение $\Omega^{i,s}$ к соответствующей величине интеграла для твердых сфер.

Перечень потенциалов, возможность применения которых анализировалась при подготовке настоящего Справочника, представлен в таблице 8.10 [288]. Там же даны ссылки на литературу, где табулированы интегралы столкновений и второй вириальный коэффициент.

Потенциалы 4, 5, 6, 9, 12, 13 (см. таблицу 8.10) предпочтительнее для аппроксимации энергии взаимодействия сферически симметричных или близких к ним частиц с замкнутыми электронными оболочками.

Свободные радикалы и атомы с ненасыщенными электронными оболочками могут взаимодействовать по различным потенциальным кривым в зависимости от ориентации спиновых и орбитальных моментов электронов. В этом случае [852] интеграл столкновений заменяется на

$$\sigma^2 \Omega^{i,s}\star = \sum_i g_i \sigma_i^2 \Omega_i^{i,s}\star, \quad (8.61)$$

где $\Omega_i^{i,s}\star$, σ_i — соответственно приведенный интеграл столкновений и параметр потенциала для i -го вида взаимодействия; g_i — относительное число столкновений типа i .

При наличии в смеси атомов и молекул в электронно-возбужденных состояниях в процессе столкновений может изменяться вид потенциала (без изменения энергии двух сталкивающихся частиц) и, следовательно, значение интеграла столкновений. Для точного под-

Перечень некоторых потенциалов взаимодействия

№№	Название потенциала	Формула потенциала	Литература	
			B^*	$\Omega^{l,s} \star$
1	Жесткая сфера	$\varphi = \infty, r \leq \sigma; \varphi = 0, r > \sigma; B^*, \Omega^{l,s} \star = 1$	143	143
2	Точечный центр отталкивания или притяжения	$\varphi = \varepsilon r^{-\alpha}, 0 \leq r < \infty$		794
3	Потенциал Сэзерленда	$\varphi = \infty, r \leq \sigma$ $\varphi = \varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, \sigma \leq r < \infty$	143	143 813
4	Потенциал типа Леннарда—Джонса $\alpha=12, \beta=6$	$\varphi = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^\alpha - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\beta \right] / \left[\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{\beta}{\alpha-\beta}} - \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\frac{\alpha}{\alpha-\beta}} \right], 0 \leq r < \infty$	143	143
5	Потенциал типа Леннарда—Джонса $\alpha=9, \beta=6$	»		997
6	Потенциал типа Леннарда—Джонса $\alpha=28, \beta=7$	»		997
7	Потенциал Штокмейера*) $\alpha=12, \beta=6, \gamma=3$	$\varphi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^\alpha - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\beta \right] - \frac{\mu^2}{r^\gamma} (2\cos \Theta_1 \cdot \cos \Theta_2 - \sin \Theta_1 \cdot \sin \Theta_2 \cos \Phi),$ $\Theta_1, \Theta_2, \Phi = \Theta_1 - \Theta_2$ — ориентационные углы, $0 \leq r < \infty$; μ — дипольный момент	143, 523 937, 966	832 875
8	Прямоугольная потенциальная яма	$\varphi = \infty, 0 \leq r \leq \sigma;$ $\varphi = -\varepsilon, \sigma \leq r \leq \alpha\sigma;$ $\varphi = 0, r > \alpha\sigma$	143	143 582 762
9	Потенциал (8—4) или (4—2) $\alpha=8,4; \beta=4,2$	$\varphi = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^\alpha - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^\beta \right], 0 \leq r < \infty$		740 741
10	Потенциал (12—6—3)	$\varphi = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \alpha \left(\frac{\sigma}{r}\right)^3 \right], 0 \leq r < \infty$		875
11	Экспоненциальный потенциал притяжения или отталкивания	$\varphi = \varepsilon \exp(-\kappa r), 0 \leq r < \infty$	143 581 981	573 874 882
12	Потенциал Букингема—Корнера	$\varphi = b \cdot \exp[-\alpha(r/r_m)] - (cr^{-6} + c'r^{-8}) \exp\left[-4\left(\frac{r_m}{r} - 1\right)^2\right], r \leq r_m$ $\varphi = b \cdot \exp[-\alpha(r/r_m)] - (cr^{-6} + c'r^{-8}), r_m < r < \infty$ $b = [-\varepsilon + (1+\beta)c \cdot r_m^{-6}] \exp \alpha, c' = \beta r_m^2 c, \varphi(r_m) = \max,$ $c = \varepsilon \alpha r_m^6 / [\alpha(1+\beta) - 6 - 8\beta]$	143 587	
13	Модифицированный потенциал Букингема (exp 6)	$\varphi = \varepsilon \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha - \frac{\alpha r}{r_m}\right) - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] / \left(1 - \frac{6}{\alpha}\right), r \geq r_m$ $\varphi = \infty, r < r_m$	143	143, 843 849

* В [875] даны осредненные по ориентациям величины $\Omega^{l,s} \star$ для потенциала 7

№№	Название потенциала	Формула потенциала	Литература	
			B*	Ω ^{1,5} ★
14	Сферическая оболочка	$\Phi = \frac{e}{\Phi} \{ [3\bar{r}_0 \bar{P}^{(4)} + \bar{P}_0^{(3)} \bar{P}_0^{(9)} - [9\bar{r}_0 \bar{P}_0^{(10)} + \bar{P}^{(9)}] \bar{P}^{(3)}, 0 \leq r \leq \infty$ $\Phi = [9\bar{P}_0^{(3)} \bar{P}_0^{(10)} - 3\bar{P}_0^{(4)} \bar{P}_0^{(10)}] \bar{r}, \quad \bar{r} = \frac{r}{d}, \quad \bar{P}_0^{(N)} = P^{(N)} d^N,$ $P^{(N)} = (r+d)^{-N} - 2r^{-N} + (r-d)^{-N}, \quad d - \text{диаметр сферы},$ $r - \text{расстояние между сферами}, \quad \Phi(r_0) = \min$	648	649
15	Потенциал Морзе	$\varphi = e \left[\exp \left(-2\beta \frac{r-r_e}{r_e} \right) - 2 \exp \left(\beta \frac{r-r_e}{r_e} \right) \right], \quad 0 \leq r \leq \infty$ $r_e - \text{равновесное расстояние между ядрами}$	364, 811	365, 366, 463, 998
16	Потенциал Гильберта—Гиршфельдера	$\varphi = e \{ [1 - \exp(-\kappa)]^2 + \alpha \kappa^3 \exp(-2\kappa) (1 + \gamma \kappa) - 1 \}, \quad 0 \leq r \leq \infty$ $\kappa = \beta \left(\frac{r}{\sigma} - 1 \right)$		
17		$\varphi = \frac{e}{2} \left[(1 + \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 4\gamma \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - 3(1 - \gamma) \left(\frac{\sigma}{r} \right)^4 \right], \quad 0 \leq r < \infty$		851
18		$\varphi = e_1 \cdot \exp(-\kappa_1 r) + e_2 \exp(-\kappa_2 r), \quad 0 \leq r < \infty$		

счета интегралов столкновений в таких случаях дополнительно необходимы сведения о вероятностях изменения взаимодействия сталкивающихся частиц с потенциальной кривой одного вида на другой вид потенциала.

Для свободных радикалов и атомов с ненасыщенными электронными оболочками потенциалы притяжения обычно удовлетворительно аппроксимируются функцией 15, а потенциалы отталкивания — функцией 11.

§ 5. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Методы определения потенциальных параметров рассматриваются во многих работах. Основой этих методов является статистическая механика равновесных и неравновесных систем. По данным обзорной работы [288], а также [1026], методы определения потенциальных параметров условно можно классифицировать следующим образом.

1. Экспериментальные методы

1. Кинетические коэффициенты разреженных газов η , λ , D зависят от потенциалов взаимодействия через интегралы столкновений $\Omega^{L,s}$. Наиболее чувствительным к виду потенциала является коэффициент изотопической диффузии (на порядок чувствительнее, чем η), однако точность его измерения на порядок хуже,

чем η . Экспериментальные данные по коэффициенту теплопроводности λ вследствие влияния внутренних степеней свободы, как правило, менее надежны. Поэтому обычно предпочтение отдается экспериментальным данным по коэффициенту вязкости η .

Как показано в работах [731, 997, 1062], для однозначного восстановления потенциала взаимодействия по измерениям η , λ , D необходимы данные в широком диапазоне температур.

Согласно данным работы [731], для диапазона температур

$$2 < T^* < 5,$$

где T^* — приведенная температура, определяемая через параметр потенциала Леннарда—Джонса ϵ/k , экспериментальные данные практически с одинаковой точностью могут быть описаны различными потенциалами. Единственный вид потенциала и значения его параметров могут быть получены лишь с привлечением экспериментальных данных, выходящих за упомянутый диапазон.

Техника определения потенциальных параметров по результатам измерений теплофизических коэффициентов основана на графическом методе или методе наименьших квадратов [143, 402, 742, 1026].

2. По $p - v - T$ свойствам параметры потенциалов взаимодействия могут быть определены с помощью уравнения состояния в вириальной форме

$$\frac{p_0}{R_0 T} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots, \quad (8.62)$$

где $B(T)$, $C(T)$ — второй и третий вириальные коэффициенты; v — мольный объем.

Выражения для вириальных коэффициентов через потенциал взаимодействия даны, например, в [143].

Третий и следующие вириальные коэффициенты выражаются через $\varphi(r)$ сложнее, чем второй, кроме того, надежное экспериментальное их определение затруднительно. Поэтому, если ставится задача восстановления потенциала взаимодействия, это удобнее сделать по измерениям сжимаемости газа в условиях слабого отклонения его от идеального.

При использовании экспериментальных данных по сжимаемости следует уделять особое внимание правильному выделению второго вириального коэффициента, а также возможности однозначного восстановления потенциала по измерениям $B(T)$ в ограниченном диапазоне температур [662, 800]. Эти замечания относятся к параметрам потенциалов 4 и 7, которые обычно определяются по измерениям в ограниченном диапазоне температур.

3. Следующие свойства кристалла при 0°K [143] обычно используются для определения межмолекулярных сил: энтальпия сублимации на молекулу h_0 , расстояние между ближайшими соседями в решетке d_0 , характеристическая температура Дебая θ_D . Потенциальная энергия решетки Φ_0 связана с энтальпией сублимации и энергией вибраций молекул в решетке K_0 при 0°K выражением

$$\Phi_0 = N h_0 - K_0, \quad (8.63)$$

где $K_0 = \frac{9}{8} N \cdot k \cdot \theta_D$, N — число молекул в решетке.

При расчетах общей потенциальной энергии решетки принимается принцип аддитивности сил между молекулами

$$\Phi_0 = \frac{1}{2} N E(0, d_0), \quad (8.64)$$

где $E(0, d_0) = \sum_i n_i \varphi(r_i)$ — энергия взаимодействия одной молекулы со всеми соседними на расстоянии r_i до точек i -го рода решетки, n_i — число молекул, принадлежащих этим точкам.

Величина d_0 практически не отличается от значения r_{min} , при котором потенциальная энергия взаимодействия между молекулами минимальна, соответствующее значение Φ_0 равно при этом $\varphi(r_{min})$. Для потенциала Леннарда—Джонса энергия взаимодействия молекулы $E(0, d_0)$ дается выражением

$$E(0, d_0) = \frac{b C_s}{a_0^s} - \frac{c C_t}{a_0^t}, \quad (8.65)$$

где C_s , C_t — константы, зависящие от вида кристаллической решетки [143]; b , c , s , t — параметры потенциала Леннарда—Джонса

$$\varphi(r) = b r^{-s} - c r^{-t}. \quad (8.66)$$

Экспериментальные величины h_0 , θ_D , d_0 и выражения (8.63), (8.64), (8.65) позволяют определить параметры потенциала.

4. Потенциалы притяжения могут быть вычислены по данным о колебательных спектрах двухатомных молекул с помощью метода Ридберга—Клейна—Рисса (сокращенно РКР) [357, 803, 928, 941]. Согласно [803, 941] наименьшее r_{min} и наибольшее r_{max} возможные расстояния между ядрами двухатомной молекулы при данном значении их полной энергии выражаются через некоторые функции f и g следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} (r_{max} - r_{min}) &= f = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_x, \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{min}} - \frac{1}{r_{max}} \right) &= d = - \left(\frac{\partial s}{\partial x} \right)_u, \end{aligned} \right\} \quad (8.67)$$

где

$$s(u, x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2 m}} \int_0^{I'} [u - E(I, x)]^{\frac{1}{2}} dI, \quad (8.68)$$

$E(I, x)$ — полная энергия молекулы, выраженная в виде многочлена по x и I (при $I = I'$, $E = u$); $I = h \left(v + \frac{1}{2} \right)$, $x = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 m}$, h — постоянная Планка; m — приведенная масса взаимодействующих атомов; v , J — колебательные и вращательные квантовые числа.

Используются различные методы расчета величин f и g . Например, в работах [1049, 1072] при вычислении f и g функция $E(I, x)$ аппроксимировалась на участках от v до $v+4$ непосредственно по экспериментальным данным квадратичной функцией от I ; в [358, 359] функция $E(I, x)$ аппроксимировалась квадратичной функцией на участках от v до $v+1$, при этом вращательная спектроскопическая постоянная B_v выражалась в виде ряда, включающего вторую степень $\left(v + \frac{1}{2} \right)$.

Точность этих методов зависит от надежности аппроксимации; последняя зависит от вида молекулы и различна для различных значений v (около $v=0$ погрешность составляет сотые доли процента, при v , близком к максимальному значению колебательного квантового числа стабильной молекулы, — может составлять 3—5%).

Ограничением метода РКР является невозможность расчета потенциальных кривых притяжения при $v > v_{наб}$ ($v_{наб}$ — максимальное значение наблюдаемого числа v). Ход потенциалов для значений $v > v_{наб}$ может быть оценен с помощью метода полуэмпирических функций

[1012, 1055], либо методом экстраполяции [361, 644, 704].

5. Прямой метод определения потенциалов взаимодействия атомов, молекул и ионов является метод рассеяния ионных и нейтральных пучков на газовых мишенях [58, 62, 213, 214, 217, 218, 287, 305, 504, 663].

Простая явная связь угла отклонения частиц с параметрами потенциала взаимодействия может быть получена только для специальных условий эксперимента и потенциалов специального вида. В практически интересной области энергий межмолекулярное взаимодействие можно описать потенциалом 2. Согласно теории рассеяния на малые углы [282], в этом случае справедлива следующая зависимость сечения S от энергии частиц E , угла рассеяния θ_α и параметров потенциала ϵ и α :

$$\ln S = -\frac{2}{\alpha} \ln E + \frac{2}{\alpha} \ln \left[\frac{C(\alpha)\epsilon}{\theta_\alpha} \right], \quad (8.69)$$

где $C(\alpha)$ — числовой множитель, зависящий только от α .

Как следует из выражения (8.69), наклон зависимости $\ln S = f(\ln E)$ позволяет определить значение α , и, вычислив величину θ_α [305], найти значение ϵ .

Область расстояний r , в которой рекомендуют пользоваться потенциалом 2, заключена между

$$r_{\min}^{max} = \sqrt{S \cdot E_{\min}^{max}} / \pi, \quad (8.70)$$

а соответствующий температурный диапазон [759]:

$$T_{\min}^{max} = \frac{\Phi(r_{\min}^{max})}{k}. \quad (8.71)$$

Экстраполяция потенциальной кривой за эти пределы не является оправданной, однако в пределах 20—30% этот диапазон может быть расширен для получения грубых оценок.

Подробное обсуждение возможностей экспериментов с пучками молекул, имеющих тепловые скорости, можно найти в [54]. Ожидаемая погрешность определения величины энергии взаимодействия составляет порядка 20%.

6. Потенциальную возможность определения межмолекулярных сил представляет изучение колебательной релаксации [138, 139, 326].

В основу теории положена модель гармонического осциллятора [326]. Показано, что изучение релаксации в диапазоне температур 10^2 — 10^3 °К позволяет в принципе получить данные о столкновениях, характерных для газа при температурах 10^3 — 10^4 °К. Возможность определения самих потенциалов обусловлена сильной зависимостью времени релаксации от крутизны потенциальной кривой (например, величины κ в потенциале 11).

Однако несовершенство самой теории колебательной релаксации, грубость приближений, используемых для описания столкновений, — возможная причина плохого согласования найденных данным методом величин потенциальных параметров с их значениями, определенными другими методами [138].

2. Расчетно-теоретические методы

7. Квантовомеханический расчет [40, 143, 156, 268] является теоретически обоснованным методом определения потенциальной энергии взаимодействия. Для простейших вариантов, например, для взаимодействия двух атомов водорода, потенциальные кривые рассчитаны с большой точностью. Однако при определении потенциальной энергии многоэлектронных систем вследствие большой громоздкости расчетов принимаются различные упрощения, которые снижают точность получаемых результатов. В качестве примера расчета потенциалов взаимодействия атомов C+O следует назвать работу [568], щелочных металлов — работу [162].

Полезные сведения о ходе потенциальных кривых можно получить также с помощью модели δ -функции [689, 868, 1048, 1066].

8. Для расчета потенциалов взаимодействия многоэлектронных систем на малых расстояниях (потенциальная энергия взаимодействия больше нескольких электронвольт [494]) хорошим приближением является статистическая модель атома Томаса-Ферми-Дирака [156, 157].

Численное решение уравнения, полученного из выражения для плотности энергии электронного газа в объеме атома и описывающего распределение плотности этого газа, в конечном итоге позволяет определить энергию взаимодействия. Поскольку модель Томаса-Ферми-Дирака не позволяет вычислять потенциальные энергии в области значений энергий, меньших нескольких электронвольт, используется метод экстраполяции теоретической зависимости, что требует в таких случаях сопоставления с другими данными и снижает ценность статистических методов.

Наиболее простым оказывается применение статистической теории атома к системам с замкнутыми электронными оболочками. Например, полные расчеты потенциальных энергий взаимодействия всех пар благородных газов приведены в работах [494, 495]. В интервале энергий от единиц до $\sim 0,1$ эв расчеты (за исключением систем, содержащих Ne) хорошо согласуются с экспериментальными данными [215, 216, 506], а также подтверждают правило комбинирования потенциалов взаимодействия:

$$\varphi_{ij} = (\varphi_i \varphi_j)^{1/2}. \quad (8.72)$$

Для оценки хода потенциалов при

$$r > (1,5 - 2,0) r_e,$$

где r_e — равновесное межъядерное расстояние, может быть использован полуэмпирический метод валентных связей [361, 1048, 1050, 1051]. В соответствии с этим методом выражение для энергии взаимодействия атомов записывается в виде:

$$E = E_a + \sum Q_{ij} + \sum' I_{ij} - \frac{1}{2} \sum'' I_{ij} - \sum''' I_{ij}. \quad (8.73)$$

где E_a — энергия свободных атомов;

Q_{ij} — энергия кулоновского взаимодействия электронов;

$\sum'$ — сумма по всем парам электронов с антипараллельными спинами;

$\sum''$ — сумма по всем электронам, не образующим пар;

$\sum'''$ — сумма по всем парам электронов с параллельными спинами,

I_{ij} — обменный интеграл.

Для потенциалов, сходящихся к основному пределу, при $r > (1,5 - 2,0) r_e$ принимают, что

$$\sum Q_{ij} \approx 0, \quad E_a = \text{const.}$$

В этом случае, если ход некоторых потенциалов известен из эксперимента, формулу (8.73) используют для определения обменных интегралов и затем оценивают ход неизвестных потенциалов (см., например, [1048]).

Формулу (8.73) можно также использовать, когда в образовании связи участвуют три электрона [357, 361, 1051].

9. Параметры некоторых потенциалов (например, потенциала Леннарда—Джонса) могут быть определены с помощью теоретического выражения для дисперсионной энергии [995]:

$$E(r) = -0,68 \cdot 10^{48} \sqrt{a_0} e \sqrt{n \alpha^3} / r^6, \quad (8.74)$$

где α — поляризуемость вещества;

e — заряд электрона;

a_0 — боровский радиус;

n — число электронов в высшем квантовом состоянии.

Для потенциала Леннарда—Джонса на основании выражения (8.74) получается линейная зависимость вида [554]:

$$\lg(n \alpha^3) = 2 \lg[(\epsilon/k) \sigma^6] + \lg C. \quad (8.75)$$

Обработка экспериментальных данных показывает, что наилучшее согласие с опытом может быть получено, если вместо коэффициента 2 при $\lg[(\epsilon/k) \sigma^6]$ использовать эмпирический коэффициент, равный 1,647. Разница в этих коэффициентах может быть обусловлена тем, что в выражении для дисперсионной энергии в потенциале Леннарда—Джонса не

учитываются члены, содержащие более высокие, чем шестая, степени r .

Для двухпараметрических потенциалов типа потенциала 4 данный метод применим, если известен один из параметров потенциала и поляризуемость. Последнюю можно оценить методами работ [143, 514].

3. Косвенные методы

10. Как показали исследования [232, 233], для термодинамически подобных веществ i и j в области умеренных плотностей выполняются условия

$$\left. \begin{aligned} \rho_{ki} B_i(\tau) &= \rho_{kj} B_j(\tau), \\ \rho_{ki}^2 C_i(\tau) &= \rho_{kj}^2 C_j(\tau), \end{aligned} \right\} \quad (8.76)$$

где $\tau = T/T_k$; T_k, ρ_k — некоторые характерные температуры и плотности, B, C — второй и третий вириальные коэффициенты.

В случае аппроксимации межмолекулярного взаимодействия потенциалом Леннарда—Джонса функции

$$\sigma^3 \rho_k = f(\tau), \quad \frac{k T_k}{\epsilon} = \varphi(\tau) \quad (8.77)$$

должны быть универсальными функциями от τ для газов, входящих в группу подобных веществ.

Данным методом в работе [232] определены потенциальные параметры $F_2, \text{Br}_2, \text{I}_2, \text{HBr}, \text{HI}$ и др.; данные по F_2 хорошо согласуются с результатами непосредственных расчетов [485].

В ряде случаев успешным может оказаться принцип соответственных состояний, согласно которому приведенная вязкость газов есть универсальная функция приведенного давления $p/p_{кр}$ и температуры $T/T_{кр}$ ($p_{кр}, T_{кр}$ — критические параметры вещества) [930].

11. Для оценки интегралов столкновений в работах [573, 759] предложен метод эквивалентных твердых сфер, согласно которому величины $\sigma^2 \Omega^{LS}$ для потенциалов отталкивания приравниваются к квадрату расстояния наибольшего сближения атомов при энергии qkT , а для потенциалов притяжения — к квадрату наибольшего расстояния между связанными атомами при энергии $-qkT$ ($q \approx 1$). В последнем случае метод дает удовлетворительные результаты при $qkT \ll \epsilon$, где ϵ — глубина потенциальной ямы.

12. Для оценки параметров потенциала Леннарда—Джонса предложено большое количество полуэмпирических формул [143, 686, 930, 1026], устанавливающих связь между $\sigma, \epsilon/k$ и различными свойствами вещества в газообразном, жидком и твердом состояниях. Например, в работе [1026] при отсутствии непо-

средственных экспериментальных данных рекомендуется использовать следующие зависимости

$$b_0 = 2v_{\text{кип}} - 5, \quad (8.78)$$

$$b_0 = 2,3v_{\text{пл}}, \quad (8.79)$$

$$b_0 = 17,28T_{\text{кр}}/p_{\text{кр}}, \quad (8.80)$$

$$\epsilon/k = 1,18T_{\text{кип}}, \quad (8.81)$$

$$\epsilon/k = 0,75T_{\text{кр}}, \quad (8.82)$$

где $b_0 = 1,2615\sigma^3$, $v_{\text{кип}}$, $T_{\text{кип}}$ — мольный объем и температура в точке кипения, $v_{\text{пл}}$ — мольный объем в точке плавления. Для определения параметров предпочтительнее использовать формулы (8.80) и (8.82).

4. Эмпирические методы

Эмпирические методы оценки параметров потенциала взаимодействия предложены, в основном, для потенциала Леннарда — Джонса.

13. При отсутствии экспериментальных данных о свойствах вещества параметры потенциала взаимодействия атомов σ_A и двухатомных молекул σ_{AB} можно оценить методом работы [759]:

$$\sigma_A = 2\bar{r}_A + 1,8, \quad (8.83)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{4}{3}(\bar{r}_A + \bar{r}_B) + 1,8, \quad (8.84)$$

где

$$\bar{r} = \frac{n^*(2n^* + 1)}{2(z - s)} a_0, \quad (8.85)$$

n^* — эффективное главное квантовое число, z — атомный номер, s — константа экранирования.

При $\bar{r}_A = \bar{r}_B$ формулы (8.83) и (8.84) могут быть представлены в виде

$$\sigma_A = \frac{3}{4}\sigma_{A_2} + 0,45, \quad (8.86)$$

$$\sigma_{A_2} = \frac{4}{3}\sigma_A - 0,60. \quad (8.87)$$

Если величина диаметра столкновений двухатомной молекулы σ_{A_2} известна или оценивается надежнее, чем по формуле (8.84), для определения σ_A предпочтительнее формула (8.86). Аналогично, если величина σ_A определена надежнее, чем она оценивается по формуле (8.83), значение σ_{A_2} следует вычислять из равенства (8.87).

Метод Гиршфельдера и Элисона [759] в работе [1026] распространен на трехатомные линейные молекулы:

$$\sigma_{ABC} = \frac{10}{9}(\bar{r}_A + \bar{r}_B + \bar{r}_C) + 1,7 \quad (8.88)$$

или

$$\sigma_{ABC} = \frac{5}{12}(\sigma_{A_2} + \sigma_{B_2} + \sigma_{C_2}) - 0,55. \quad (8.89)$$

Последняя формула предпочтительнее.

Энергия взаимодействия атомов и двухатомных молекул иногда оценивается по эмпирическим правилам:

$$\epsilon_A = \epsilon_{A_2}, \quad (8.90)$$

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_{A_2}\epsilon_{B_2})^{1/2}. \quad (8.91)$$

На основе формул (8.83) и (8.84) могут быть получены и иные зависимости для величины σ . Например, в работе [572] рекомендуются такие эмпирические соотношения для оценки параметра σ :

атомы

$$\sigma = R_{A_2} + 1,8, \quad (8.92)$$

$$\sigma = 0,413 + \sqrt{0,171 + 0,54\sigma_{A_2}^2}; \quad (8.93)$$

молекулы

$$\sigma_{AB} = \sqrt{1,849(\bar{r}_A + \bar{r}_B)^2 + 5,13(\bar{r}_A + \bar{r}_B) + 3,24}, \quad (8.94)$$

$$\sigma_{AB} = \sqrt{1,849R_{AB}^2 + 5,13R_{AB} + 3,24}, \quad (8.95)$$

где R_{A_2} , R_{AB} — расстояние между атомами в двухатомной молекуле.

14. Для многоатомных молекул при отсутствии экспериментальных данных об их свойствах в работе [1026] рекомендуется следующее правило.

Для ряда веществ обнаружено, что величины σ и ϵ/k увеличиваются с ростом числа атомов в молекуле и с увеличением периода элемента в ряду периодической системы элементов. Например, константы для CO_2 больше, чем для CO ; величины констант для двухатомных молекул возрастают в таком порядке: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 . Из этих наблюдений можно заключить, что величины диаметра столкновений σ групп веществ CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_3Cl , CCl_4 и C , CCl , CCl_2 , CCl_3 , CCl_4 будут увеличиваться, что и подтверждается для первой группы экспериментальными данными по вязкости. Поэтому для оценки величины σ двух- и многоатомных молекул можно воспользоваться линейным соотношением.

Для величины ϵ/k подобного увеличения параметра в приведенном выше хлорметановом ряду не наблюдается, однако и в этом случае для грубой оценки ϵ/k в работе [1026] рекомендуется использовать линейное соотношение.

В таблицах 8.11—8.13 приведены величины параметров потенциала Леннарда — Джонса (6:12) σ и ϵ/k , вычисленные различными эмпирическими методами, в скобках указаны номера использованных формул. В двух послед-

Таблица 8.11

Одноатомные газы

Вещество	σ			$(\varepsilon/k) A_2$	σ	ε/k
	(8.83)	(8.92)	(8.93)			
O	3,0	3,0	3,0	117	2,8	117
H	3,4	2,5	2,6	34	2,1	750
N	3,2	2,9	3,2	96	2,3	750
Li	4,9	4,5	2,4	2850	3,2	2723

Таблица 8.12

Двухатомные газы

Вещество	σ			ε/k			σ	ε/k
	(8.94)	(8.95)	(8.80)	(8.82)	(8.81)	(8.91)		
O ₂	3,4	3,5	3,4	116	106	117	3,5	117
H ₂	4,0	2,8	3,3	25	24	34	2,9	34
OH	3,7	3,1				63	3,8	175
F ₂	3,8	3,7	3,3	108	100	109	3,7	109
HF	3,9	3,1	4,6	346	345	61	3,1	330
Cl ₂	4,3	4,6	4,2	313	281	314	4,2	314
HCl	4,2	3,6	3,8	243	223	104	3,5	264
N ₂	3,3	3,4	3,7	95	91	96	3,7	96
NO	3,4	3,4	3,4	135	144	106	3,5	124
CO	3,7	3,4	3,8	100	98	130	3,7	101
Li ₂	6,1	5,5				2850	3,4	2850

них столбцах представлены значения σ и ε/k , определенные в основном из экспериментальных данных. Как видно, в некоторых случаях совпадение экспериментальных и эмпириче-

ских величин весьма близко; в среднем, порядок величин по эмпирическим соотношениям оценивается верно.

Таблица 8.13

Многоатомные газы

Вещество	σ			ε/k		σ	ε/k
	(8.89)	(8.88)	(8.80)	(8.91)	(8.82)		
O ₃	3,8	3,6	4,0	117	196	4,0	205
H ₂ O	3,3	4,1	3,5	51	485	2,8	500
H ₂ O ₂			3,6		547	4,2	289
NO ₂	3,9	3,6	3,9	109	323	3,7	230
N ₂ O	4,0	3,5	3,9	102	232	3,8	232
NH ₃			3,7		304	3,1	297
CO ₂	4,0	3,9	3,9	125	228	3,9	214
CH ₄			3,9		143	3,8	148
HCO	3,8	4,1		83		2,7	226
CF ₄			4,5		171	4,7	134
CCl ₄			5,5		417	5,9	323
HCN	3,8	4,1	4,9	78	343	3,6	569
FCN	4,2	4,0		115		3,6	168
C ₂ H ₂			4,1		232	4,0	232
C ₂ H ₄			4,2		212	4,2	209
C ₂ N ₂			4,5		196	4,2	186
BCl ₃			5,4		339	5,1	338
BF ₃			4,2		196	4,2	186

§ 6. ПРИНЯТЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ

6.1. Взаимодействие одинаковых молекул

Практическая реализация методов расчета теплофизических свойств продуктов сгорания произвольного состава ограничивает возможный выбор моделей взаимодействия. Эти ограничения сводятся к следующему.

1. Продукты сгорания топлив могут находиться как в условиях умеренно-высоких (3000—4000° K), так и относительно низких (600—800° K) температур. Следовательно, используемый потенциал должен быть справедливым в достаточно широком диапазоне изменения температуры. В этом смысле удовлетворительные потенциалы типа Леннарда—Джонса (4, 5, 6, 9), а также 15, 10, 14, (exp—6).

2. Для многих индивидуальных веществ, особенно свободных радикалов, отсутствуют непосредственные экспериментальные данные, позволяющие определить параметры потенциалов, а также по разным причинам не могут быть использованы теоретически обоснованные методы расчета энергии взаимодействия. Поэтому целесообразно использовать такой потенциал, параметры которого могут быть определены косвенными или, при необходимости, эмпирическими методами.

3. Для сокращения объема исходной информации желательно, чтобы применяемый тип потенциала описывал также и взаимодействие неодинаковых молекул.

Как отмечается в ряде работ [232, 905, 906, 1026], потенциал Леннарда—Джонса в большей мере по сравнению с другими потенциалами удовлетворяет перечисленным требованиям.

Аналитическое выражение для потенциала $\varphi(r)$ Леннарда—Джонса записывается в виде

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (8.96)$$

где r — расстояние между взаимодействующими молекулами; ϵ — минимальное значение $\varphi(r)$; σ — диаметр столкновений [при $r = \sigma$, $\varphi(r) = 0$].

Первое слагаемое в квадратных скобках формулы (8.96) аппроксимирует отталкивательное взаимодействие молекул; показатель степени выбран равным двенадцати в целях лучшего совпадения с экспериментом и для простоты математических выкладок. Теоретически обоснованной является экспоненциальная форма представления сил отталкивания [1099A], аналогичная, например, модифицированному потенциалу Букингема.

Второе слагаемое в формуле потенциала представляет собой первый член ряда

$$(r^{-6}, r^{-8}, r^{-10}, \dots), \quad (8.97)$$

аппроксимирующего силы притяжения между молекулами. Эти силы существенны при невысоких температурах, при которых могут быть получены и экспериментальные данные.

Как видно из формулы (8.96), потенциал Леннарда—Джонса является сферически симметричным, что не справедливо лишь для атомных молекул.

В настоящем Справочнике в качестве модели взаимодействия для большинства индивидуальных веществ принимается потенциал Леннарда—Джонса (12—6). В то же время экспериментально-теоретические исследования показывают, что не всегда возможно для широкого температурного диапазона подобрать единый потенциал взаимодействия; для ряда веществ потенциал Леннарда—Джонса не является предпочтительным. В таких случаях применение потенциала (12—6) представляет собой своего рода аппроксимацию исходного потенциала для некоторого температурного диапазона, точность которой необходимо оценивать в каждом конкретном случае. Для атомов и свободных радикалов с ненасыщенными электронными оболочками применение потенциала (12—6) может рассматриваться только для осредненных взаимодействий. В таких случаях потенциал Леннарда—Джонса является лишь удобной математической моделью, значительно упрощающей расчеты.

Одними из первых работ, в которых применен данный метод, являются работы Пэн Цзай—чэна и Пиндроха [905, 906], Клифтона [611, 612]. Исходные потенциалы взаимодействия индивидуальных веществ воздуха, водорода в этих работах вторично аппроксимированы потенциалами (12—6) (кривые отталкивания — притяжения), функцией типа $\varphi(r) = -c/r^n$ (кривые притяжения) и функцией $\varphi(r) = c/r^n$ (кривые отталкивания). В ряде работ в качестве исходной функции для последующей аппроксимации ее моделью (12—6) используется не потенциал $\varphi(r)$, а величины, однозначно определяемые потенциалом: интегралы столкновений, вириальные коэффициенты. Например, в серии работ Одесского технологического института [230, 231, 233, 237, 238, 242, 249, 250, 251, 253, 485] в качестве исходной функции используется второй или второй и третий вириальные коэффициенты; для определения параметров потенциала применяется графический метод [143].

Результаты исследований, выполненных в Национальном бюро стандартов США [731], показали следующее. Все существующие эмпирические модели взаимодействия молекул с замкнутыми электронными оболочками (потенциалы типа Леннарда—Джонса, Морзе, Кихары, exp—6) по отношению к экспериментальным данным являются частью некоторого

общего (и неизвестного) потенциала. Поэтому экспериментальные данные приблизительно с одинаковой точностью могут быть описаны любым (наиболее удобным для расчетных целей) потенциалом.

Изложенное выше совместно с перечисленными ограничениями и послужило основой выбора для расчетов в настоящем Справочнике модели Леннарда—Джонса.

Для определения параметров потенциала Леннарда—Джонса индивидуального вещества, взаимодействие молекул которых описывается некоторым потенциалом $\varphi(r)$, в Справочнике используются интегралы столкновений $\Omega^{1,1}$ и $\Omega^{2,2}$, поскольку именно эти величины входят в расчетные формулы приводимых в Справочнике теплофизических коэффициентов. Значения величин σ и ϵ/k находятся способом наименьших квадратов [402], при этом приведенные интегралы столкновений $\Omega^{1,1}\star$, $\Omega^{2,2}\star$ для потенциала Леннарда—Джонса предварительно аппроксимируются степенными многочленами.

В соответствии с методом наименьших квадратов искомые значения потенциальных параметров σ , ϵ/k должны обеспечивать минимум суммы

$$\sum [\Omega^{1,1} + \Omega^{2,2} - \sigma^2 (\Omega^{1,1}\star + \Omega^{2,2}\star)]^2 \quad (8.98)$$

в рабочем диапазоне температур ($T_{\min} - T_{\max}$), где известны экспериментальные или рассчитанные величины интегралов столкновений $\Omega^{1,1}(T)$ и $\Omega^{2,2}(T)$. Поскольку для большинства топлив Справочника температура продуктов сгорания не превышает 4500°K , эта температура принята в качестве максимальной температуры, минимальная температура принята равной 600°K .

Разложим функцию $\sigma^2 [\Omega^{1,1}\star + \Omega^{2,2}\star]$ в ряд Тэйлора в окрестности точки с известными начальными параметрами σ_0 , $(\epsilon/k)_0$ и отбросим производные выше первого порядка:

$$\begin{aligned} \sigma^2 (\Omega^{1,1}\star + \Omega^{2,2}\star) = & \sigma_0^2 (\Omega_0^{1,1}\star + \Omega_0^{2,2}\star) + \\ & + (\Omega_0^{1,1}\star + \Omega_0^{2,2}\star) \Delta\sigma - \\ & - \frac{\sigma_0^2}{(\epsilon/k)_0} \left(\frac{d\Omega^{1,1}\star}{d \ln T^\star} + \frac{d\Omega^{2,2}\star}{d \ln T^\star} \right) \Delta\epsilon/k, \end{aligned} \quad (8.99)$$

где $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, $\Delta\epsilon/k = \epsilon/k - (\epsilon/k)_0$, индекс «нуль» относится к значениям функции при σ_0 , $(\epsilon/k)_0$.

Подставив величину $\sigma^2 (\Omega^{1,1}\star + \Omega^{2,2}\star)$ в выражение (8.98). Условие минимума этого выражения позволяет найти величины $\Delta\sigma$ и $\Delta\epsilon/k$ и уточнить исходные значения σ_0 и $(\epsilon/k)_0$. Процесс повторяется до достижения необходимой точности по величинам $\sigma^2 \Omega^{1,1}\star$ и $\sigma^2 \Omega^{2,2}\star$.

Данным методом в Справочнике определены величины потенциальных параметров ряда индивидуальных веществ, образованных химическими элементами С, Н, О, N. Исходные значения интегралов столкновений взяты по опубликованному расчетным [463, 952] и экспериментальным [54, 55, 59, 60, 61, 217] данным.

В работах [463, 952] величины интегралов столкновений аппроксимированы степенными многочленами, что является особенно удобным для применения уравнения (8.99). Параметры модельных потенциалов, необходимые для расчета интегралов $\Omega^{4,5}$, взяты на основе многочисленных опубликованных данных. Для большинства рассмотренных взаимодействий в [463, 952] используются различные потенциалы в зависимости от межмолекулярного расстояния.

Величины потенциальных параметров индивидуальных веществ, оценка погрешностей в интегралах $\Omega^{1,1}$, $\Omega^{2,2}$ приведены в соответствующих выпусках Справочника, где рассматриваются продукты сгорания конкретных топлив.

6.2. Взаимодействие неодинаковых молекул

Для описания взаимодействия неодинаковых молекул i и j необходимо знать потенциальную энергию их взаимодействия. Соответствующие параметры модельного потенциала целесообразно определять по экспериментальным величинам равновесных и неравновесных свойств бинарных смесей из веществ i и j . Однако данные такого рода ограничены. Например, для описания всех разнородных взаимодействий приводимых в Справочнике [419] индивидуальных веществ — компонентов продуктов сгорания углеводородных топлив (типа $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$, воздух + керосин, $\text{O}_2 + \text{керосин}$ и др.) необходимо знать параметры потенциалов примерно для 800 различных взаимодействий. Как видно из таблицы 8.1, для этого наиболее изученного класса веществ имеются сведения лишь о ~ 40 взаимодействиях, что составляет менее 10%. Для металлосодержащих индивидуальных веществ данные еще более ограничены. Понятно, что роль некоторых взаимодействий может оказаться ничтожной вследствие незначительного содержания вещества в продуктах сгорания, однако приведенный пример наглядно иллюстрирует состояние вопроса. Поэтому в практических расчетах в первую очередь нашли широкое применение различные эмпирические правила комбинирования, позволяющие по потенциальным параметрам отдельных веществ i и j оценивать величины параметров взаимодействия $i-j$.

Наиболее часто применяются следующие правила комбинирования параметров потенциала Леннарда—Джонса (12—6):

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (8.100)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}. \quad (8.101)$$

Первое правило практически точно удовлетворяется для модели взаимодействия «жесткие сферы», второе — следует из упрощенной интерпретации дисперсионных сил притяжения [143].

Многочисленные примеры успешного применения правил комбинирования при относительно невысоких температурах приведены в работах [143, 192, 193, 402, 570, 604, 758, 925, 971] и др. В работах Одесского технологического института, например, [67, 233, 237, 289, 485] показана приемлемая точность правил комбинирования и в области умеренно высоких температур. Наряду с этим, опубликован ряд работ, например, [656, 816, 943, 944, 1068], свидетельствующих о невысокой точности правил комбинирования, предлагаются другие способы комбинирования констант потенциала [816, 1054].

В настоящем Справочнике для описания взаимодействия неодинаковых молекул приняты правила (8.100) и (8.101). Оценка возможной погрешности приводится в соответствующих томах Справочника. Ниже, в таблице 8.14 приводятся лишь некоторые результаты сравнения расчетных и экспериментальных [54, 61] величин интегралов столкновений $\Omega^{L,S}$.

§ 7. РОЛЬ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА В ИССЛЕДОВАНИИ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССООБМЕНА

В то время как общие соотношения для коэффициентов переноса в основном получены из строгой кинетической теории газов, хорошо известные модели межмолекулярного взаимодействия, такие, например, как потенциал Леннарда—Джонса, являются эмпирическими. Это неизбежно должно приводить к некоторым погрешностям в определении свойств переноса, так как расчеты в области высоких температур во многих случаях основаны на экстраполяции. Поэтому в литературе неоднократно обсуждался вопрос о необходимой точности коэффициентов вязкости, теплопроводности, диффузии при изучении процессов тепло- и массообмена [9, 12, 17, 527, 553, 572].

Одно из основных назначений приводимых в Справочнике коэффициентов вязкости и теплопроводности — применение их в исследовании и расчетах процессов в двигательных установках. Наибольший интерес представляют процессы горения, трения и теплообмена.

Горение. Процесс горения в камере двигателя схематично можно представить состоящим из распыливания компонентов топлива, испарения капель и смешения паров, взаимной диффузии и собственно химических реакций. Реальный процесс настолько сложен, что его математическое описание и количественные расчеты выполнимы лишь для упрощенных моделей. Часто, например, считают [46, 281],

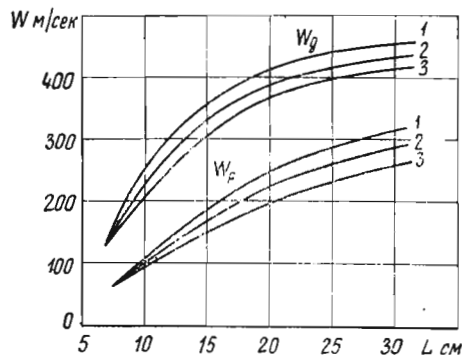
Таблица 8.14

Сопоставление экспериментальных и расчетных величин интегралов столкновений для некоторых взаимодействий

Взаимодействие	σ	ϵ/κ		$T=2000^\circ\text{K}$		$T=3000^\circ\text{K}$		$T=4000^\circ\text{K}$		$T=5000^\circ\text{K}$	
				$\Omega^{1,1}$	$\Omega^{2,2}$	$\Omega^{1,1}$	$\Omega^{2,2}$	$\Omega^{1,1}$	$\Omega^{2,2}$	$\Omega^{1,1}$	$\Omega^{2,2}$
N_2-N_2	3,119	332	эксп.	7,600	9,140	6,804	8,182	6,293	7,567	5,927	7,128
			расч.	7,896	8,711	7,354	8,153	7,008	7,796	6,758	7,536
N_2-O_2	3,232	223,9	эксп.	7,693	9,333	6,849	8,309	6,304	7,636	5,911	7,171
			расч.	7,912	8,772	7,396	8,238	7,062	7,891	6,817	7,637
N_2-NO	3,393	158,5	эксп.	8,049	9,548	7,313	8,675	6,835	8,108	6,483	7,691
			расч.	8,231	9,162	7,711	8,623	7,370	8,268	7,119	8,006
N_2-CO	3,030	398,7	эксп.	7,852	8,968	7,151	8,167	6,698	7,65	6,361	7,265
			расч.	7,690	8,497	7,161	7,922	6,816	7,567	6,569	7,311
C_2-O_2	3,347	150,7	эксп.	8,199	10,04	7,212	8,844	6,543	8,084	6,144	7,533
			расч.	7,939	8,842	7,440	8,324	7,112	7,982	6,870	7,730
$\text{CO}-\text{CO}$	2,942	478	эксп.	8,414	10,03	7,627	9,091	7,112	8,477	6,736	8,030
			расч.	7,549	8,319	6,969	7,693	6,625	7,339	6,379	7,085
$\text{O}-\text{CO}$	2,786	375,9	эксп.	5,796	6,938	5,253	6,287	4,889	5,852	4,628	5,54
			расч.	6,421	7,096	5,992	6,634	5,706	6,339	5,500	6,126
$\text{N}-\text{CO}$	2,718	447,4	эксп.	5,837	6,742	5,184	5,987	4,765	5,503	4,463	5,155
			расч.	6,370	7,004	5,880	6,497	5,593	6,201	5,387	5,988
$\text{N}-\text{NO}$	3,081	177,9	эксп.	5,751	6,799	5,254	6,211	4,928	5,826	4,691	5,546
			расч.	6,917	7,690	6,476	7,232	6,188	6,933	5,976	6,712

что лимитирующим фактором является процесс испарения, а состав и свойства газовой фазы продуктов сгорания соответствуют равновесным значениям при текущих величинах температуры и давления. Одномерное и стационарное движение двухфазной среды описывается системой дифференциальных уравнений неразрывности, движения и энергии (теплопередачи), записываемой для газа и заданного числа групп капель. Размеры капель характеризуются величиной среднего диаметра и функцией распределения. Для процессов испарения капель, теплопередачи и трения определяющими критериями являются числа Re , Pr , Nu , Sc .

Результаты расчетов качественно совпадают с экспериментальными данными, однако существенно зависят от ряда задаваемых исходных величин: среднего размера капель и функции распределения, констант в уравнении испарения капель, условий дробления (критерий Вебера) и др. Зависимость результатов от величин теплофизических коэффициентов, в основном, от коэффициента вязкости, при прочих равных условиях относительно слабая. Некоторые результаты расчетов изменения скорости газа w_g и капель w_p по длине камеры сгорания приведены на графиках фиг. 8.1



Фиг. 8.1. Изменение скорости газовой фазы и капель по длине камеры сгорания

[281] (1 — расчет при исходном значении коэффициента вязкости η_0 , 2 — $\eta = 2\eta_0$, 3 — $\eta = 3\eta_0$, диаметр капель — 290 мкм). Как видно, при существенном изменении величины коэффициента вязкости в 3 раза расчетное изменение скорости капель и газа составляет примерно 10%. Это позволяет использовать в расчетах оценочные величины коэффициентов переноса.

Наряду с расчетно-экспериментальным исследованием упрощенных моделей процесса горения широкое распространение получила теория подобия [161, 200]. Обычно считают необходимым установление подобия для явления внутренней аэротермохимии и теплоотво-

да. Определяющими критериями, зависящими от теплофизических коэффициентов, в большинстве случаев являются числа Re , Pr , Nu , Sc . Качественный характер закономерностей, получаемых с помощью теории подобия, позволяет ограничиваться оценочными значениями величин коэффициентов переноса.

Трение. Процессы трения и теплообмена тесно связаны между собой. Однако здесь удобно рассмотреть их отдельно. Основной теплофизической величиной, используемой в расчетах, является коэффициент вязкости.

Наиболее часто расчет сил трения необходим для оценки потерь полного импульса в сопле. Как известно, коэффициент потерь полного импульса на трение определяется по формуле:

$$\zeta_{тр} = \frac{I_{снл}^n - I_s^n}{I_{снл}^n}, \quad (8.102)$$

где $I_{снл}^n$ — теоретическая величина удельного импульса в пустоте; I_s^n — величина удельного импульса в пустоте с учетом потерь на трение.

Потерянный полный импульс потока на трение может быть определен через толщину потери импульса δ_a^{**} :

$$I_{снл}^n - I_s^n = 2 w_a \frac{\delta_a^{**}}{r_a}, \quad (8.103)$$

где r_a — радиус выходного сечения сопла.

С использованием обычных газодинамических функций и формулы (8.103) расчетное выражение для коэффициента потерь импульса следует записать в виде:

$$\zeta_{тр} = \frac{2\delta_a^{**}}{r_a \left(1 + \frac{1}{kM_a^2}\right)}. \quad (8.104)$$

Толщина потери импульса δ_a^{**} определяется на основе решения уравнений пограничного слоя, часто с привлечением различных эмпирических и полуэмпирических зависимостей. Эта величина зависит от характера течения в пограничном слое. В соплах двигателей в принципе возможны все режимы течения в пограничном слое, однако в большинстве случаев пограничный слой является турбулентным.

Большинство современных теорий турбулентного пограничного слоя дают следующую качественную зависимость величины δ_a^{**} от параметров потока и геометрии сопла:

$$\delta_a^{**} \sim \frac{1}{Re^{0,2}} \cdot \varphi(M, \bar{r}, \bar{T}_w, l), \quad (8.105)$$

где $\bar{T}_w = \bar{T}_w / \bar{T}_{co}$ — фактор теплообмена, $\bar{r} = r/r_*$, l — длина образующей сопла, Re — число Рейнольдса. Следовательно,

$$\left. \begin{aligned} \delta_a^{**} &\sim \eta^{0,2} \\ \zeta_{\text{тр}} &\sim \eta^{0,2} \end{aligned} \right\} \quad (8.106)$$

Примем произвольно ошибку в расчетной величине коэффициента вязкости равной 100%. В этом случае соответствующая ошибка в коэффициенте потерь импульса на трение составит

$$\delta \zeta_{\text{тр}} \sim 15\%, \quad (8.107)$$

что находится в пределах точности расчетов потерь на трение. Экспериментальные и теоретические данные по величинам $\zeta_{\text{тр}}$ обычно согласуются между собой в пределах $\pm 20\%$.

Аналогична роль коэффициента вязкости и во многих других задачах, где учитывается влияние трения: при определении поправки к коэффициенту расхода сопла $\Delta \mu$, при расчете двухфазных течений, некоторых задачах пограничного слоя.

Как видно, и здесь пока достаточно ограничиться оценочными значениями η .

Теплообмен. В сложном явлении теплопередачи основным процессом, зависящим от величин коэффициентов переноса η , λ , является конвективный теплообмен. Используются различные подходы при определении конвективных тепловых потоков.

А. Критериальные зависимости

Как упоминалось, пограничный слой в сопле двигателя является чаще всего турбулентным, а процессы переноса имеют молекулярную природу. Однако, даже в турбулентных слоях тонкий ламинарный подслой имеет важное значение. По всей вероятности, поэтому и был достигнут известный успех при использовании критериальных зависимостей.

В основу большинства формул для величины удельного конвективного теплового потока q положена критериальная зависимость вида:

$$Nu = a Re^m Pr^n, \quad (8.108)$$

где Nu — число Нуссельта, Pr — число Прандтля, a , m , n — экспериментальные константы.

Для практических расчетов формулу (8.108) часто записывают в виде [133]:

$$q = \frac{\alpha_f}{c_{pf}} (i_e - i_w), \quad (8.109)$$

где i_e , i_w — энтальпия смеси при эффективной температуре пограничного слоя и температуре стенки, α_f — коэффициент конвективной теплоотдачи:

$$\alpha_f = 0,026 c_{pf} \eta^{0,2} \frac{1}{d^{0,2}} Pr^{-0,6} \left(\frac{G}{F} \right)^{0,8}. \quad (8.110)$$

Как известно, для индивидуального вещества в идеальном газе число Прандтля не зависит от межмолекулярных сил; для

смеси также можно приближенно принять постоянным отношение η/λ , независимо от модели межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, удельный конвективный тепловой поток q при прочих равных условиях связан с величиной коэффициента вязкости соотношением:

$$q \sim \eta^{0,2}. \quad (8.111)$$

Как видно, величина q зависит от коэффициента вязкости также, как и коэффициент ζ . Аналогичными получаются и выводы о роли коэффициентов η , λ в определении q .

Следует отметить, что сам по себе метод определения q , основанный на критериальных зависимостях, в расчетах теплообмена в двигателях может применяться лишь для предварительных оценок.

Б. Решение уравнений пограничного слоя

Более оправданным способом определения величины конвективных тепловых потоков q является использование результатов решения уравнений пограничного слоя. В качестве примера можно указать метод В. М. Иевлева [198, 199]. Согласно этому методу величина q определяется из следующих выражений:

$$q = \alpha_m \rho_x w (i_e - i_w), \quad (8.112)$$

$$\alpha_m = \frac{\left[1 - 0,21 \frac{1 - Pr}{Pr^{1/2}} \frac{\Lambda^2}{1 - \bar{T} w} \right]^{0,92} \left(\frac{Z}{Z_m} \right)^{0,089} Pr^{-0,56}}{\left[307,8 + 54,8 \left(\lg \frac{Pr}{19,5} \right)^2 \right] Pr^{0,45} Z^{0,08} - 650}, \quad (8.113)$$

$$Z_m, Z \sim \frac{1}{\eta}, \quad (8.114)$$

где Λ — коэффициент скорости, ρ_x — некоторая характерная плотность газа.

Как видно, зависимость величины q от коэффициента вязкости очень слабая.

Аналогичные результаты получаются, если сопоставить величины конвективных тепловых потоков в геометрически подобных двигателях. Используя формулу пересчета В. М. Иевлева, представим относительное изменение конвективного теплового потока в форме:

$$\frac{q}{q_0} \sim \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right)^{0,13}, \quad (8.115)$$

где индекс «0» соответствует некоторым эталонным условиям.

Как видно, и здесь влияние погрешностей в коэффициенте вязкости незначительно.

Иногда определение величин удельных тепловых потоков выполняют не только для расчета теплового состояния двигателя, но также для оценки величины потерь полного импульса вследствие неадиабатности при независимом

охлаждении*). Для этого может быть использована, например приближенная формула вида [17]:

$$\zeta_Q = \frac{Q}{2(i_{co} - i_a)} \left[1 - \frac{n+1}{2} \left(\frac{1}{\varepsilon} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]. \quad (8.116)$$

Поскольку величина отведенного тепла Q пропорциональна q , то можно приближенно принять

$$\zeta_Q \sim \eta^{0,2}. \quad (8.117)$$

Следовательно, при определении коэффициента потерь импульса ζ_Q можно воспользоваться приближенным значением коэффициента вязкости.

Таким образом, при расчете и исследовании ряда процессов в двигателях допустимо пока ограничиться оценочными значениями величин коэффициентов переноса. С такой точностью для большинства приводимых в Справочнике топлив возможен расчет этих величин.

Глава IX

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ

Термодинамический расчет процесса горения состоит в определении характеристик продуктов сгорания, когда заданы элементарный состав и энтальпия (внутренняя энергия) топлива и внешние условия, при которых протекает процесс.

Допущения, при которых выполняется расчет горения, были рассмотрены в главе III Справочника.

Основным уравнением для описанной в главе III Справочника модели процесса горения в двигателях является уравнение сохранения энергии, записываемое для единицы массы топлива следующим образом:

$$i_{co} - i_T = 0. \quad (9.1)$$

здесь i_{co} — энтальпия заторможенного потока на выходе из камеры сгорания (на входе в сопло), i_T — энтальпия топлива.

Наиболее простыми являются расчеты горения при постоянном давлении (изобарного горения: $w_c = 0$, $p_k = p_{co} = \text{const}$) и при постоянном объеме (изохорного горения: $w_c = 0$, $p_k = p_{co} = \text{const}$). В обоих случаях предполагается, что относительная площадь на входе в сопло бесконечно велика. Методы расчета изобарного и изохорного горения подробно описаны в литературе, например, [6, 17, 25, 27, 44, 71, 72, 81, 228, 772].

Более сложным является расчет неизобарного горения, описываемого следующими основными уравнениями:

$$i_T = i_{co}, \quad p_c + p_c w_c^2 = \text{const}. \quad (9.2)$$

Такая постановка задачи широко применяется для расчета горения в неизобарной камере сгорания ЖРД.

Первое решение, позволяющее определить параметры рабочего тела и удельный импульс неизобарной камеры, принадлежит М. В. Мельникову [308]. Решение основано на теории тепловое сопротивление Абрамовича для газа постоянного состава. В более поздних работах используется в той или иной форме методика Мельникова или аналогичная ей [6, 44]. Различные варианты расчета неизобарной камеры весьма подробно рассмотрены Квасниковым [228].

В перечисленных работах предполагается, что рабочее тело имеет постоянный состав независимо от величины относительной площади на входе в сопло $\bar{F}_c$. При всех значениях $\bar{F}_c$ используются одни и те же значения показателя κ , скорости звука a и производных от них величин. В результате информация о составе и характеристиках продуктов сгорания, получаемая упомянутыми методами, является приближенной и неполной (неизвестен, например, состав продуктов сгорания на входе в сопло). Это правильно отмечается в более поздних работах Синярева [385], Алемасова с сотр. [19], Адамса [496].

Более обоснованный метод расчета неизобарной камеры, позволяющий получить необходимую информацию, предложен Алемасовым, Дрегаллиным и Хамидуллиным [19, 20]. В методике применяются алгоритмы решения, используемые при расчете параметров изобарного горения. На основе работ [19, 20], а также работы [17] подготовлены соответствующие материалы данной главы Справочника.

Практический интерес могут представлять несколько схем расчета процесса горения, рассматриваемых ниже.

* Подробное см. § 3 гл. XX.

1	0	0	...	0	-a ₁₁	-a ₂₁	-a ₃₁	...	...	-a _{m1}	0	K' ₁	-δ ₁
0	1	0	...	0	-a ₁₂	-a ₂₂	-a ₃₂	...	...	-a _{m2}	0	K' ₂	-δ ₂
0	0	1	...	0	-a ₁₃	-a ₂₃	-a ₃₃	...	...	-a _{m3}	0	K' ₃	-δ ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	1	-a _{1l}	-a _{2l}	-a _{3l}	...	...	-a _{ml}	0	K' _l	-δ _l
a ₁₁ n ₁	a ₁₂ n ₂	a ₁₃ n ₃	...	a _{1l} n _l	n _{A1}	0	0	...	...	0	-B ₁	0	-δ _{A1} B ₁
a ₂₁ n ₁	a ₂₂ n ₂	a ₂₃ n ₃	...	a _{2l} n _l	0	n _{A2}	0	...	...	0	-B ₂	0	-δ _{A2} B ₂
a ₃₁ n ₁	a ₃₂ n ₂	a ₃₃ n ₃	...	a _{3l} n _l	0	0	n _{A3}	...	...	0	-B ₃	0	-δ _{A3} B ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
a _{m1} n ₁	a _{m2} n ₂	a _{m3} n ₃	...	a _{ml} n _l	0	0	0	...	...	n _{Am}	-B _m	0	-δ _{Am} B _m
p ₁	p ₂	p ₃	...	p _l	p _{A1}	p _{A2}	p _{A3}	...	...	p _{Am}	0	0	-δ _p p _Σ
n ₁ l ₁ ⁰	n ₂ l ₂ ⁰	n ₃ l ₃ ⁰	...	n _l l _l ⁰	n _{A1} l _{A1} ⁰	n _{A2} l _{A2} ⁰	n _{A3} l _{A3} ⁰	...	...	n _{Am} l _{Am} ⁰	-M _τ M _τ l _τ	T × ∑ _q n _q C _q	-δ _l

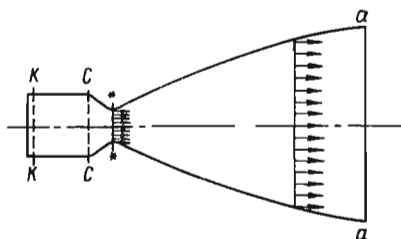
Расширенная матрица для расчета горения при p=Const

1	0	0	...	0	-a ₁₁	-a ₂₁	-a ₃₁	...	...	-a _{m1}	0	K' ₁	-δ ₁
0	1	0	...	0	-a ₁₂	-a ₂₂	-a ₃₂	...	...	-a _{m2}	0	K' ₂	-δ ₂
...	...	...	...	...	-a ₁₃	-a ₂₃	-a ₃₃	...	...	-a _{m3}	0	K' ₃	-δ ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	1	-a _{1l}	-a _{2l}	-a _{3l}	...	...	-a _{ml}	0	K' _l	-δ _l
a ₁₁ n ₁	a ₁₂ n ₂	a ₁₃ n ₃	...	a _{1l} n _l	n _{A1}	0	0	...	...	0	-B ₁	0	-δ _{A1} B ₁
a ₂₁ n ₁	a ₂₂ n ₂	a ₂₃ n ₃	...	a _{2l} n _l	0	n _{A2}	0	...	...	0	-B ₂	0	-δ _{A2} B ₂
a ₃₁ n ₁	a ₃₂ n ₂	a ₃₃ n ₃	...	a _{3l} n _l	0	0	n _{A3}	...	...	0	-B ₃	0	-δ _{A3} B ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
a _{m1} n ₁	a _{m2} n ₂	a _{m3} n ₃	...	a _{ml} n _l	0	0	0	...	...	n _{Am}	-B _m	0	-δ _{Am} B _m
0	0	0	...	0	0	0	0	...	...	0	1	-1	-δ _p
n ₁ U ₁ ⁰	n ₂ U ₂ ⁰	n ₃ U ₃ ⁰	...	n _l U _l ⁰	n _{A1} U _{A1} ⁰	n _{A2} U _{A2} ⁰	n _{A3} U _{A3} ⁰	...	...	n _{Am} U _{Am} ⁰	-M _τ M _τ U _τ	T × ∑ _q n _q C _{0q}	-δ _u

Расширенная матрица для расчета горения при v=Const

§ 1. ГОРЕНИЕ ПРИ $p = \text{const}$

Процесс осуществляется в изобарной камере сгорания, скорость рабочего тела в ее пределах (см. схему фиг. 9.1) пренебрежимо ма-



Фиг. 9.1. Схема камеры двигателя

ла и принимается равной нулю. Это обуславливает возможность использования следующих соотношений:

$$\left. \begin{aligned} p_K &= p_{K0} = p_c = p_{co}, \\ T_c &= T_{co}. \end{aligned} \right\} \quad (9.3)$$

Уравнение сохранения энергии (9.1) принимает частную форму

$$i_c - i_T = 0. \quad (9.4)$$

По сравнению с расчетом равновесного состава при $p, T = \text{const}$ дополнительной неизвестной является температура горения T_c , а дополнительным уравнением — уравнение (9.4).

Наиболее часто принимается следующий путь расчета. Методом, описанным в главе VI, определяется равновесный состав рабочего тела при заданном давлении p_c и некотором значении температуры T . Уточнение температуры T вплоть до значения, удовлетворяющего уравнению сохранения энергии, производится методом Ньютона, применяемым к уравнению (9.4). Это уравнение при произвольном значении температуры T имеет вид:

$$i - i_T = \delta_i.$$

Используя метод Ньютона, получим

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p \Delta T = -\delta_i$$

или

$$\Delta T = -\frac{\delta_i}{\left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_p} = -\frac{\delta_i}{c_p}. \quad (9.5)$$

Уточнение температуры производится по формуле

$$T^{(r+1)} = T^{(r)} + \Delta T^{(r+1)}, \quad (9.6)$$

где r — номер приближения.

Приближения выполняются до достижения необходимой точности.

Можно использовать более экономный в смысле объема вычислений метод расчета [6, 17, 25, 772]. Приведем этот метод для случая гомогенной смеси. Исходная система уравнений состоит из ранее полученных уравнений, а именно: уравнений диссоциации (5.13), уравнений сохранения вещества (5.14), уравнения закона Дальтона (5.15).

Кроме того, система дополняется уравнением сохранения энергии, записываемым для $\mu_T M_T$ кг топлива и рабочего тела:

$$\sum n_q i_q^0 - \mu_T M_T i_T = 0. \quad (9.7)$$

К замкнутой системе уравнений (5.13), (5.14), (5.15), (9.7) применяем метод Ньютона, имея в виду, что появилась новая неизвестная — температура, по которой также необходимо производить дифференцирование.

Общий вид системы после применения метода Ньютона в этом случае таков:

$$\sum_q \left(\frac{\partial f_n}{\partial \ln n_q} \right) \Delta q + \left(\frac{\partial f_n}{\partial \ln M_T} \right) \Delta M + \left(\frac{\partial f_n}{\partial \ln T} \right) \Delta T = -\delta_n, \quad (9.8)$$

где

$$\Delta T = \Delta \ln T. \quad (9.9)$$

Решение системы линейных уравнений вида (9.8) позволяет найти поправки к неизвестным: Δq , ΔM , ΔT . Уточнение неизвестных производится так же, как при определении состава. Таким образом, совместное решение уравнений (5.13), (5.14), (5.15), (9.7) позволяет одновременно определить и равновесный состав и температуру.

Расширенная матрица системы линейных уравнений (9.8) приведена на стр. 81.

§ 2. ГОРЕНИЕ ПРИ $v = \text{const}$

Расчет процесса горения при $v = \text{const}$, как и процесса при $p = \text{const}$, можно выполнить двумя способами.

1. Методом, приведенным в § 1 гл. VI, определяется равновесный состав рабочего тела при заданном объеме (плотности) и произвольно назначенном значении температуры T . Для уточнения значений T используется уравнение сохранения энергии

$$u_T - u = 0, \quad (9.10)$$

к которому применяется метод Ньютона. Аналогично (9.5) получаем

$$\Delta T = \frac{(u_T - u + \frac{R_0 T}{\mu})}{c_p}. \quad (9.11)$$

Уточнение температуры по формуле (9.6) производится до достижения необходимой точности.

2. Выполняется совместное решение системы следующих уравнений: диссоциации (5.13), сохранения вещества (5.14), постоянства плотности (5.16) и сохранения энергии (9.10). Алгоритм и техника решения те же, что и в расчете горения при $p = \text{const}$. Расширенная матрица коэффициентов и свободных членов системы линеаризованных уравнений приведена на стр. 81.

§ 3. ГОРЕНИЕ В НЕИЗОБАРНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ

Процесс осуществляется в неизобарной камере сгорания, в пределах которой тепловыделение сопровождается существенным увеличением скорости рабочего тела w и падением давления.

Возможны различные варианты неизобарных камер сгорания, отличающихся друг от друга конфигурацией и законами подвода тепла и массы рабочего тела по длине. Сведения о них приводятся в специальной литературе.

Ниже рассматривается наиболее распространенная модель процесса в цилиндрической камере сгорания.

Для подобной схемы справедливы соотношения

$$\left. \begin{aligned} p_c < p_{co} < p_k, \\ T_c < T_{co}. \end{aligned} \right\} \quad (9.12)$$

Уравнение сохранения энергии имеет вид:

$$i_c + \frac{w_c^2}{2} - i_\tau = 0. \quad (9.13)$$

Неизобарные, или скоростные, как их еще называют, камеры сгорания характеризуются малыми значениями относительной площади камеры сгорания

$$\bar{F}_c = \frac{F_c}{F_*}. \quad (9.14)$$

При одинаковых исходных условиях в сечении $k-k$ параметры рабочего тела на входе в сопло (сечение $s-s$) будут различными в зависимости от значений $\bar{F}_c$. При $\bar{F}_c = 1$ рабочее тело в сечении $s-s$ достигает критической скорости.

Для расчета процесса горения в неизобарной камере, кроме энтальпии топлива i_τ и давления p_k , должна быть задана величина относительной площади камеры сгорания $\bar{F}_c$.

3.1. Определение статических параметров на входе в сопло

Для определения равновесного состава и свойств рабочего тела и его температуры в сечении $s-s$ можно записать следующие уравнения: уравнения диссоциации (5.13), уравнения сохранения вещества (5.14). Уравнение

закона Дальтона не может быть использовано, поскольку давление p_c заранее неизвестно. Воспользуемся уравнением импульсов, записанным для участка цилиндрической трубы между сечениями $k-k$ и $s-s$:

$$p_k + \rho_k w_k^2 = p_c + \rho_c w_c^2 = \text{const}. \quad (9.15)$$

Обозначив известные величины

$$p_k + \rho_k w_k^2 = p_F,$$

и имея в виду, что

$$p_c = \sum_q p_{qc},$$

уравнение импульсов запишем так:

$$\sum_q p_{qc} + \rho_c w_c^2 = p_F. \quad (9.16)$$

Кроме того, следует использовать уравнение сохранения энергии. Для неизобарной камеры сгорания оно было записано в виде (9.13). Используя для энтальпии рабочего тела выражение (7.1), получим

$$\frac{(\sum p_q I_q^0 + \sum n_{qs} I_{qs}^0)_c}{\mu_\tau M_\tau} + \frac{w_c^2}{2} - i_\tau = 0,$$

$$\left(\sum p_q I_q^0 \right)_c + \left(\sum n_{qs} I_{qs}^0 \right)_c + \mu_\tau M_\tau \frac{w_c^2}{2} - \mu_\tau M_\tau i_\tau = 0. \quad (9.17)$$

Итак, имеем $(l + m + 2)$ уравнений для определения $(l + m + 3)$ неизвестных: в уравнения (9.16) и (9.17) входит дополнительная неизвестная — скорость w_c . Система уравнений может быть замкнута использованием уравнения неразрывности, записанного для сечения $s-s$ и критического сечения.

Решение состоит в отыскании значений w_c , при которых система удовлетворяется.

Запишем уравнение неразрывности для сечений $s-s$ и критического сечения:

$$\rho_c w_c F_c = \rho_* w_* F_*$$

или

$$\rho_c w_c = \frac{c}{\bar{F}_c}, \quad (9.18)$$

где

$$c = \rho_* w_*. \quad (9.19)$$

Согласно уравнению состояния и с учетом соотношения (6.38)

$$p_c = \frac{p_c \mu_c}{R_o T_c} = \frac{\mu_\tau M_\tau}{R_o T_c}. \quad (9.20)$$

Запишем уравнение (9.16) в виде

$$\sum p_{qc} + \frac{(\rho_c w_c)^2}{\rho_c} = p_F,$$

тогда с учетом (9.18) и (9.20), получим:*

$$\sum p_q + d \frac{T}{M_T} = p_F, \quad (9.21)$$

где

$$d = \frac{c}{\bar{F}_c^2} \frac{R_0}{\mu_T}.$$

В логарифмической форме уравнение импульсов выглядит так:

$$\ln \left(\sum p_q + d \frac{T}{M_T} \right) - \ln p_F = 0. \quad (9.22)$$

Преобразуем также уравнение сохранения энергии, используя соотношения (9.18), (9.20):

$$\sum p_q I_q^0 + \sum n_{qs} I_{qs}^0 + R_0 d \frac{T^2}{2M_T} - \mu_T M_T i_T = 0. \quad (9.23)$$

К системе уравнений (5.13), (5.14), (9.22) и (9.23) можно применить метод Ньютона и получить уравнения, линейные относительно поправок: Δ_q , Δ_{qs} , Δ_M , Δ_T .

Алгоритм решения системы следующий [19]. Задаются начальные значения неизвестных p_q , n_{qs} , M_T , T_c (произвольно) и значение величины «с», косвенно характеризующей скорость рабочего тела w_c . В нулевом приближении значение величины «с», задаваемой формулой (9.19), берется по данным расчета изобарной камеры ($\bar{F}_c = \infty$). Определяется равновесный состав и параметры потока на входе в сопло.

По найденным данным вычисляется энтропия рабочего тела и производится расчет равновесного расширения до местной скорости звука (см. следующую главу). Находятся новые параметры критического сечения и следовательно, новое значение величины «с», которое вводится в расчет следующего приближения и т. д. Расчет повторяется до тех пор, пока в соседних приближениях не совпадут с

* При записи уравнений, определяющих состав и температуру рабочего тела в сечении s — s , признак сечения — индекс «с» здесь и далее опускается.

заданной точностью значения контрольного параметра в критическом сечении сопла. Таким параметром может быть температура, давление или скорость, расходный комплекс β .

После окончания приближений параметры рабочего тела на входе в сопло определяют по формулам:

$$p_c = \sum p_{qc},$$

$$\mu_c = \frac{\mu_T M_T}{p_c},$$

$$p_c = \frac{p_c \mu_c}{R_0 T_c},$$

$$w_c = \frac{p_c w_*}{p_c \bar{F}_c} = \sqrt{2(i_T - i_c)}.$$

3.2. Определение параметров торможения на входе в сопло

Представляет интерес определить параметры торможения рабочего тела на входе в сопло. Для этого необходимо рассчитать изоэнтальпийное равновесное торможение рабочего тела до $w_c = 0$. Процесс описывается уравнениями диссоциации и сохранения вещества вида (5.13), (5.14), уравнением энергии вида (9.1) и уравнением постоянства энтропии. Решение системы дает равновесный состав заторможенного рабочего тела, величину M_T и значение температуры торможения T_{co} . Давление торможения определяется по обычной формуле

$$p_{co} = \sum p_{qco}.$$

Расчет процесса горения при i_T , $p_c + p_c w_c^2 = \text{const}$ является более общим по отношению к расчету процесса в изобарной камере сгорания. Последний получается как частный случай, если в расчете скоростной камеры сгорания положить $\bar{F}_c = \infty$. Практически камеру сгорания можно считать изобарной при $\bar{F}_c \gg 5$.

Глава X

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА РАСШИРЕНИЯ

Исходными данными для расчета процесса расширения являются состав и термодинамические параметры рабочего тела на входе в сопло. Если процесс расширения следует за процессом горения, то исходными данными являются результаты расчета горения: i_c , s_c .

Основным уравнением для идеальной моде-

ли процесса расширения является уравнение постоянства энтропии

$$s - s_c = 0, \quad (10.1)$$

где s_c и s — энтропия единицы массы продуктов сгорания на входе в сопло и в любом сечении сопла, соответственно.

Как показано в главе III, можно рассчитать различные случаи изэнтропийного расширения. Методы их расчета подробно описаны в литературе, например, [17, 25, 44, 772]. Настоящая глава написана по материалам работы [17].

§ 1. РАВНОВЕСНОЕ РАСШИРЕНИЕ

Рассмотрим в различных предположениях расчет равновесного изэнтропийного расширения.

1.1. Расширение до заданного давления

Наиболее употребительный вариант такого процесса — расширение от условий на входе в сопло до заданного давления в сопле. Задача расчета — определить равновесный состав рабочего тела и его температуру при этом давлении. По этим данным можно определить и другие необходимые параметры.

Для общего случая гетерогенной системы неизвестными являются $\ln n_q$ ($\ln p_q$), $\ln n_{qs}$, $\ln M_T$, $\ln T$ — всего $(l+m+2)$ величин.

Имеется $(l+m+1)$ уравнений вида (5.13), (5.14), (5.15) и дополнительное уравнение — уравнение постоянства энтропии (10.1). В уравнении (10.1) s_c — величина, известная по результатам расчета процесса горения.

Один путь расчета состоит в решении системы уравнений (5.13), (5.14), (5.15) при заданном давлении p и предполагаемом значении температуры T . Уточнение температуры производится методом Ньютона, применяемым к уравнению (10.1). Это дает:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_p \Delta \ln T = -\delta_s,$$

где $\delta_s = s - s_c$ (s — энтропия при принятом значении T), и

$$\Delta \ln T = - \frac{\delta_s}{\left(\frac{\partial s}{\partial \ln T} \right)_p} = - \frac{\delta_s}{c_p}. \quad (10.2)$$

Производную можно также находить численно. От приближения (r) к приближению ($r+1$) температура уточняется по формуле

$$\ln T^{(r+1)} = \ln T^{(r)} + \Delta \ln T^{(r+1)} \quad (10.3)$$

до достижения заданной точности.

Этот вариант расчета использовался авторами Справочника в программах для ЭВМ типа М-20.

Более экономный в смысле затрат машинного времени метод предусматривает совместное решение системы уравнений (5.13), (5.14), (5.15) и (10.1) и одновременное определение состава и температуры. В этом случае логарифмическая поправка к температуре ΔT входит в качестве неизвестной величины в линеаризованную систему уравнений, расширенная матрица которой показана на стр. 85. Для гомотогенного рабочего тела эта система имеет следующий вид:

$$\Delta_j - \sum_i a_{ij} \Delta_i + K'_j \Delta T = -\delta_j, \quad (10.4)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \Delta_j + n_i \Delta_i - B_i \Delta M = -\delta_i B_i, \quad (10.5)$$

$$\sum_j p_j \Delta_j + \sum_i p_i \Delta_i = -\delta_p p_\Sigma, \quad (10.6)$$

$$\sum_j p_j S'_j \Delta_j + \sum_i p_i S'_i \Delta_i + \sum_q p_q C_{pq}^0 \Delta T - S \Delta M = -\delta_s S, \quad (10.7)$$

где

$$S = \sum_q n_q (S_q^0 - R_0 \ln p_q),$$

1	0	0		0	— a_{11}	— a_{21}	— a_{31}		— a_{m1}	0	K'_1	— δ_1
0	1	0		0	— a_{12}	— a_{22}	— a_{32}		— a_{m2}	0	K'_2	— δ_2
0	0	1		0	— a_{13}	— a_{23}	— a_{33}		— a_{m3}	0	K'_3	— δ_3
...	...	...		...	...	...	...		...	...	...	...
...	...	...		...	...	...	...		...	...	...	...
0	0	0		1	— a_{1l}	— a_{2l}	— a_{3l}		— a_{ml}	0	K'_l	— δ_l
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$		$a_{1l}n_l$	n_{A_1}	0	0		0	— B_1	0	— $\delta_{A_1} B_1$
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$		$a_{2l}n_l$	0	n_{A_2}	0		0	— B_2	0	— $\delta_{A_2} B_2$
$a_{31}n_1$	$a_{32}n_2$	$a_{33}n_3$		$a_{3l}n_l$	0	0	n_{A_3}		0	— B_3	0	— $\delta_{A_3} B_3$
...	...	...		...	...	...	...		...	...	...	...
...	...	...		...	...	...	...		...	...	...	...
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$		$a_{ml}n_l$	0	0	0		n_{A_m}	— B_m	0	— $\delta_{A_m} B_m$
p_1	p_2	p_3		p_l	p_{A_1}	p_{A_2}	p_{A_3}		p_{A_m}	0	0	— $\delta_p p_\Sigma$
$p_1 S'_1$	$p_2 S'_2$	$p_3 S'_3$		$p_l S'_l$	$p_{A_1} S'_{A_1}$	$p_{A_2} S'_{A_2}$	$p_{A_3} S'_{A_3}$		$p_{A_m} S'_{A_m}$	— S	$\sum_q p_q C_{pq}^0$	— $\delta_s S$

Расширенная матрица для расчета равновесного расширения до заданного давления

$$\delta_s = \ln S - \ln M_T - \ln s_c \mu_T,$$

$$S'_q = S_q^0 - R_0(1 + \ln p_q).$$

Метод расчета процесса расширения, основанный на решении системы уравнений (10.4)–(10.7), использовался авторами Справочника в программах на ЭВМ с ограниченным быстродействием (Урал-2,4).

В настоящем Справочнике для определения температуры в расчете расширения используется уравнение (10.2).

1.2. Расширение до заданной температуры

Если задана температура в конце процесса расширения T , то неизвестным становится соответствующее этой температуре давление рабочего тела p .

Аналогично предыдущему случаю один из способов расчета состоит в том, что определяют равновесный состав при заданной температуре T и приближенном значении давления p и затем уточняют решение методом Ньютона, применяя его к уравнению энтропии (10.1).

При задании приближенного значения p

1	0	0	...	...	0	$-a_{11}$	$-a_{21}$	$-a_{31}$	...	$-a_{m1}$	0	$-\delta_1$
0	1	0	...	...	0	$-a_{12}$	$-a_{22}$	$-a_{32}$	...	$-a_{m2}$	0	$-\delta_2$
0	0	1	...	...	0	$-a_{13}$	$-a_{23}$	$-a_{33}$	...	$-a_{m3}$	0	$-\delta_3$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	...	1	$-a_{1l}$	$-a_{2l}$	$-a_{3l}$	...	$-a_{ml}$	0	$-\delta_l$
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$	...	...	$a_{1l}n_l$	n_{A_1}	0	0	...	0	$-B_1$	$-\delta_{A_1}B_1$
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$	...	...	$a_{2l}n_l$	0	n_{A_2}	0	...	0	$-B_2$	$-\delta_{A_2}B_2$
$a_{31}n_1$	$a_{32}n_2$	$a_{33}n_3$	...	...	$a_{3l}n_l$	0	0	n_{A_3}	...	0	$-B_3$	$-\delta_{A_3}B_3$
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$	...	...	$a_{ml}n_l$	0	0	0	...	n_{A_m}	$-B_m$	$-\delta_{A_m}B_m$
$p_1S'_1$	$p_2S'_2$	$p_3S'_3$	...	...	$p_lS'_l$	$p_{A_1}S'_{A_1}$	$p_{A_2}S'_{A_2}$	$p_{A_3}S'_{A_3}$	...	$p_{A_m}S'_{A_m}$	$-S$	$-\delta_sS$

Расширенная матрица для расчета равновесного расширения до заданной температуры

уравнение постоянства энтропии не удовлетворяется:

$$s(\ln p) - s_c = \delta_s.$$

По методу Ньютона

$$\Delta \ln p = - \left(\frac{\delta_s}{\frac{\partial s}{\partial \ln p}} \right)_T. \quad (10.8)$$

Производная $(\partial s / \partial \ln p)_T$ либо определяется численно, либо приводится к виду:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \ln p} \right)_T = p \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = -p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -pv\alpha_p$$

или

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial s}{\partial \ln p} \right)_T &= -\frac{pv}{T} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right] = \\ &= -R \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right]. \end{aligned}$$

Тогда

$$\Delta \ln p = \frac{\delta_s}{R \left[1 - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T} \right)_p \right]}. \quad (10.9)$$

Уточнение производится до тех пор, пока не будет достигнута заданная точность.

Второй вариант расчета предусматривает совместное решение уравнений диссоциации, уравнений сохранения вещества и уравнения постоянства энтропии. Так как температура задана, в линеаризованных уравнениях отсутствуют поправки ΔT . Эта система записывается в следующем виде:

$$\Delta_j - \sum_i a_{ij} \Delta_i = -\delta_j, \quad (10.10)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \Delta_j + n_i \Delta_i - B_i \Delta_M = -\delta_i B_i, \quad (10.11)$$

$$\sum_j p_j S'_j \Delta_j + \sum_i p_i S'_i \Delta_i - S \Delta_M = -\delta_s S. \quad (10.12)$$

Величина давления определяется по уравнению закона Дальтона. Матрица системы линейных уравнений (10.10)–(10.12) приведена на стр. 86.

В программе для ЭВМ БЭСМ-6 давление определяется с помощью уравнения (10.9).

1.3. Расширение до заданного числа M

Особенность этого случая расчета состоит в том, что заранее неизвестны и давление и температура. Используем систему уравнений варианта расчета до заданного давления, за исключением уравнения закона Дальтона. Она состоит из $(l+m+1)$ уравнений вида (5.13), (5.14), (10.1). Число неизвестных составляет $l+m+2$.

Уравнением, замыкающим систему, является уравнение сохранения энергии, записываемое для 1 кг смеси в виде

$$i + \frac{w^2}{2} - i_T = 0.$$

Умножив и разделив второй член уравнения на квадрат равновесной скорости звука, получим

$$i + M^2 \cdot \frac{a^2}{2} - i_T = 0.$$

Обратившись к выражению (7.17), запишем

$$i + M^2 \frac{\kappa RT}{2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right]} - i_T = 0. \quad (10.13)$$

Совместное решение системы уравнений (5.13), (5.14), (10.1) и (10.13) методом Ньютона позволяет определить равновесный состав и температуру. Давление определяется по уравнению закона Дальтона. Этот вариант расчета использовался авторами Справочника в программах для ЭВМ с ограниченным быстродействием (Урал — 2.4).

Для гомогенного рабочего тела линеаризованная система уравнений записывается в виде:

$$\Delta_j - \sum_i a_{ij} \Delta_i + K_j' \Delta_T = -\delta_j, \quad (10.14)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \Delta_j + n_i \Delta_i - B_i \Delta_M = -\delta_i B_i, \quad (10.15)$$

$$\sum_q p_q S_q' \Delta_q - S \Delta_M + \sum_q p_q C_{pq}^0 \Delta_T = -\delta_s S, \quad (10.16)$$

$$\sum_q p_q I_q^0 \Delta_q - B_M \Delta_M + \Phi \Delta_T = -\delta_I, \quad (10.17)$$

где $\delta_i = \sum_q n_q I_q^0 + \mu_T M_T \left(M^2 \frac{a^2}{2} - i_T \right)$, $B_M = \mu_T M_T \left(i_T - M^2 \frac{a^2}{2} \right)$, $\Phi = T \sum_q p_q C_{pq}^0 + \mu_T M_T M^2 \frac{a^2}{2}$.

Расширенная матрица системы линейных уравнений показана на стр. 87.

В программах для ЭВМ типа М-20 авторами Справочника использовался более простой

метод определения температуры и давления. Задавшись значением давления по газодинамическому соотношению (средний показатель изоэнтропы $n=1,2$)

$$p = p_c \left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right)^{\frac{n}{n-1}}, \quad (10.18)$$

можно произвести по рассмотренной ранее методике расчет равновесного расширения до заданного давления и найти приближенное значение T и других параметров. Дальнейшее уточнение величины давления производится с помощью уравнения (10.13), к которому применяется метод Ньютона. Уравнение (10.13) в общем виде можно записать так:

$$\varphi(p, s) = 0.$$

Применяя метод Ньютона и учитывая, что вследствие изоэнтальпийности $ds=0$, запишем

$$\Delta p = - \frac{\varphi(p, s)}{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_s}. \quad (10.19)$$

Знаменатель уравнения (10.19) можно вычислить с помощью дифференциальных термодинамических соотношений, при этом в интервале изменения давления Δp величины κ , μ , $(\partial \ln \mu / \partial \ln p)_T$ можно считать постоянными. В результате получим расчетное выражение для Δp :

$$\Delta p = \frac{p}{RT} \cdot \frac{i_T - i - M^2 \frac{a^2}{2}}{1 + \frac{\alpha_p \cdot a^2}{2c_p}}. \quad (10.20)$$

Уточнение давления производится по формуле

$$p^{(r+1)} = p^{(r)} + \Delta p^{(r+1)},$$

1	0	0	...	...	0	-a ₁₁	-a ₂₁	-a ₃₁	...	...	-a _{m1}	0	K' ₁	-δ ₁
0	1	0	...	...	0	-a ₁₂	-a ₂₂	-a ₃₂	...	...	-a _{m2}	0	K' ₂	-δ ₂
0	0	1	...	...	0	-a ₁₃	-a ₂₃	-a ₃₃	...	...	-a _{m3}	0	K' ₃	-δ ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
0	0	0	...	...	1	-a _{1l}	-a _{2l}	-a _{3l}	...	...	-a _{ml}	0	K' _l	-δ _l
a ₁₁ n ₁	a ₁₂ n ₂	a ₁₃ n ₃	...	...	a _{1l} n _l	n _{A₁}	0	0	...	...	0	-B ₁	0	-δ _{A₁} B ₁
a ₂₁ n ₁	a ₂₂ n ₂	a ₂₃ n ₃	...	...	a _{2l} n _l	0	n _{A₂}	0	...	...	0	-B ₂	0	-δ _{A₂} B ₂
a ₃₁ n ₁	a ₃₂ n ₂	a ₃₃ n ₃	...	...	a _{3l} n _l	0	0	n _{A₃}	...	...	0	-B ₃	0	-δ _{A₃} B ₃
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...	...
a _{m1} n ₁	a _{m2} n ₂	a _{m3} n ₃	...	...	a _{ml} n _l	0	0	0	...	...	n _{A_m}	-B _m	0	-δ _{A_m} B _m
p ₁ S' ₁	p ₂ S' ₂	p ₃ S' ₃	...	...	p _l S' _l	p _{A₁} S' _{A₁}	p _{A₂} S' _{A₂}	p _{A₃} S' _{A₃}	...	...	p _{A_m} S' _{A_m}	-S	Σ p _q C _{p_q}	-δ _s S
p ₁ I' ₁	p ₂ I' ₂	p ₃ I' ₃	...	...	p _l I' _l	p _{A₁} I' _{A₁}	p _{A₂} I' _{A₂}	p _{A₃} I' _{A₃}	...	...	p _{A_m} I' _{A_m}	-B _M	Φ	-δ _I

Расширенная матрица для расчета равновесного расширения до заданного числа M

после чего снова повторяется расчет изэнтропийного расширения до заданного давления $p^{(r+1)}$. Весь расчет заканчивается после получения заданной точности по давлению:

$$\Delta p \leq \omega,$$

где ω — наперед заданная допустимая погрешность расчета.

В программе для ЭВМ БЭСМ-6 принят более экономный метод определения температуры и давления. Методом Ньютона решается система уравнений

$$\varphi_1(\ln p, T) = \ln M - \ln M^0 = 0, \quad (10.21)$$

$$\varphi_2(\ln p, T) = s_c - s = 0, \quad (10.22)$$

где M^0 — заданное значение числа M .

Для определения поправок $\Delta \ln p$, ΔT решается система двух линейных уравнений

$$\left[\frac{1}{2} + \frac{1}{2(i_T - i)} (1 - \alpha_p T) \frac{R_0 T}{\mu} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T \right] \Delta \ln p + \left[\frac{c_p}{2(i_T - i)} + \frac{\alpha_p}{2} \right] \Delta T = -\varphi_1, \quad (10.23)$$

$$\frac{\alpha_p T R_0}{\mu} \Delta \ln p - \frac{c_p}{T} \Delta T = -\varphi_2. \quad (10.24)$$

Важным частным случаем расчета данного варианта процесса расширения является расчет расширения до местной скорости звука ($M=1$), необходимый для точного определения параметров потока в критическом сечении.

1.4. Расширение до заданной относительной площади

Характерными величинами любого сечения тракта расширения являются: относительная площадь сечения

$$\bar{F} = \frac{f}{f_*}, \quad (10.25)$$

удельная площадь сечения

$$f = \frac{F}{G}. \quad (10.26)$$

Очевидно, что

$$\bar{F} = \frac{f}{f_*}$$

и, на основании уравнения неразрывности,

$$\bar{F} = \frac{(\rho \omega)_*}{\rho \omega}. \quad (10.27)$$

Рассматриваемый вариант расчета позволяет определить параметры потока в сечении сопла с заданными величинами $\bar{F}^0$ или f^0 .

В программах авторов Справочника для ЭВМ типа М-20 решается уравнение

$$\bar{F} = \bar{F}^0$$

или

$$f = f^0, \quad (10.28)$$

так как при заданном давлении в камере сгорания величина f_* постоянна. Значение f^0 определяется по заданной относительной площади $\bar{F}^0$ и величине f_* , которая известна после расчета расширения до $M=1$:

$$f^0 = \frac{\bar{F}^0}{(\rho \omega)_*}. \quad (10.29)$$

Удельная площадь f зависит от давления и температуры в данном сечении сопла; уравнение состояния и общие термодинамические соотношения позволяют использовать в качестве аргументов и другие величины.

Зависимость $\ln f = \varphi(\ln p, s)$ близка к линейной, поэтому уравнение (10.28) целесообразно представить в форме

$$\varphi(\ln p, s) = \ln f - \ln f^0. \quad (10.30)$$

Применяя метод Ньютона и учитывая, что вследствие изэнтропийности $ds=0$, запишем

$$\Delta \ln p = \frac{\ln f^0 - \ln f}{(\partial \ln f / \partial \ln p)_s}.$$

Производную $(\partial \ln f / \partial \ln p)_s$ можно определить численно, либо с помощью термодинамических соотношений. Последний путь предпочтительнее. Используя уравнение сохранения энергии в форме $i + \frac{\omega^2}{2} - i_T = 0$, представим $\ln f$ так:

$\ln f = -\ln \rho - \ln \sqrt{2(i_T - i)}$. Теперь с помощью термодинамических соотношений можно записать

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln p} \right)_s = \frac{R_0 T}{\mu} \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{a^2} \right),$$

и окончательно выражение для $\Delta \ln p$ имеет вид

$$\Delta \ln p = \frac{\ln f^0 - \ln f}{\frac{R_0 T}{\mu} \left(\frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{a^2} \right)}. \quad (10.31)$$

Расчет процесса расширения до заданной относительной площади $\bar{F}^0$ на ЭВМ типа М-20 выполняется в такой последовательности. Назначается с помощью газодинамических соотношений предполагаемое значение $p^{(0)}$ и производится расчет расширения до заданного давления. В результате определяются все термодинамические характеристики и свойства при давлении $p^{(0)}$. По формуле (10.31) вычисляется логарифмическая поправка $\Delta \ln p$ и уточняется величина давления

$$\ln p^{(1)} = \ln p^{(0)} + \Delta \ln p^{(1)}.$$

После этого снова повторяется расчет расширения до заданного давления и т. д., до тех пор, пока не будет достигнута требуемая точность по величине $\bar{F}$. В программе для ЭВМ

типа М-20 точность расчета по величине $\bar{F}$ задана равной 0,01%.

В программе для ЭВМ БЭСМ-6 принят более экономный метод определения температуры и давления. Методом Ньютона решается система уравнений

$$\varphi_1(\ln p, T) = \ln \bar{F} - \ln \bar{F}^0 = 0. \quad (10.32)$$

$$\varphi_2(\ln p, T) = s_c - s = 0. \quad (10.33)$$

Для определения поправок $\Delta \ln p$, ΔT решается система двух линейных уравнений

$$\left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p} \right)_T - \frac{(1 - \alpha_p T) R_0 T}{2\mu (i_T - i)} \right] \Delta \ln p - \left[\alpha_p + \frac{c_p}{2(i_T - i)} \right] \Delta T = -\varphi_1, \quad (10.34)$$

$$\frac{\alpha_p R_0 T}{\mu} \Delta \ln p - \frac{c_p}{T} \Delta T = -\varphi_2. \quad (10.35)$$

В процессе решения происходит одновременное уточнение температуры и давления. Начальные значения этих величин задаются с помощью газодинамических соотношений

$$T^{(0)} = \frac{T_c}{\tau(\lambda)}, \quad (10.36)$$

$$p^{(0)} = \frac{p_c}{\pi(\lambda)}, \quad (10.37)$$

$$q(\lambda) = \frac{1}{\bar{F}^0}, \quad (10.38)$$

где газодинамические функции $\pi(\lambda)$, $\tau(\lambda)$ определяются с помощью функции $q(\lambda)$ при $n = 1, 2$.

§ 2. ЗАМОРОЖЕННОЕ РАСШИРЕНИЕ

Химически замороженное расширение предполагает расширение с постоянным составом рабочего тела. Если рассматривать замороженное расширение от некоторых известных начальных условий до давления p , то постоянство состава можно записать следующим образом:

$$\frac{p_{q \text{ нач}}}{p_q} = \frac{p_{\text{нач}}}{p} = \frac{M_{T \text{ нач}}}{M_T} = \varepsilon, \quad (10.39)$$

$$\frac{n_{q \text{ нач}}}{n_{qs}} = \varepsilon. \quad (10.40)$$

В выражениях (10.39) и (10.40) ε — заданная величина. Оба соотношения следуют из условий

$$z_q = \text{const},$$

$$x_q = \text{const},$$

где z_q — весовая доля индивидуального вещества в конденсированном состоянии,

x_q — мольная доля индивидуального вещества q в газообразном состоянии.

Поскольку состав рабочего тела и величина M_T определяются соотношениями (10.39) и

(10.40), отпадает необходимость решения сложной системы уравнений химического равновесия при уточнении температуры или давления. Единственными неизвестными являются: температура — при расчете расширения до заданного давления, давление — при расчете расширения до заданной температуры, либо температура и давление при расчете расширения до заданных M и $\bar{F}$. Для их определения используются соответственно уравнения (10.2), (10.9), (10.20) и (10.31).

В основу расчета замороженного расширения до различных условий (давление, температура, число M или $\bar{F}$), как и в случае равновесного расширения, можно положить расчет расширения до заданного давления. Рассмотрим этот вариант подробнее.

В соответствии с формулой (10.2) в случае рабочего тела постоянного состава можно записать

$$\Delta T = \frac{T(s_0 - s)}{c_{pf}},$$

где s_0 — известная величина энтропии 1 кг рабочего тела.

Энтропия и замороженная теплоемкость смеси определяются формулами (7.3) и (7.11). Подставим в них значения $n_q(p_q)$, n_{qs} , M_T , записав эти величины через начальные их значения по формулам (10.39) и (10.40). После несложных преобразований получим:

$$\Delta T = \frac{T \left\{ S_{\text{нач}} - \frac{1}{\mu} \left[\sum x_q S_q^0 - \frac{1}{\mu} \sum x_q C_{pq}^0 + \sum \frac{z_q}{\mu_q} C_{qs}^0 \right] - R_0 \left(\sum x_q \ln x_q + \ln p_{\text{нач}} - \ln \varepsilon \right) - \sum \frac{z_q}{\mu_q} S_{qs}^0 \right\}}{\frac{1}{\mu} \sum x_q C_{pq}^0 + \sum \frac{z_q}{\mu_q} C_{qs}^0}, \quad (10.41)$$

где энтропия и теплоемкость газов (S_q^0 , C_{pq}^0) и конденсированных веществ (S_{qs}^0 , C_{qs}^0) вычисляются при температуре T .

Уточнение температуры производится до достижения заданной точности. В нулевом приближении значение T можно оценить по уравнению изоэнтропы вида

$$T = \varepsilon^{\frac{1-n}{n}} T_{\text{нач}},$$

используя ориентировочно значения среднего показателя изоэнтропы расширения.

Преобразование формул (10.9), (10.20) и (10.31) для расчета других вариантов замороженного расширения производится аналогично.

но описанному выше. Соответствующие расчетные формулы для определения величины поправок записываются в виде:

при расчете замороженного расширения до заданной температуры

$$\Delta \ln p = \frac{\sum x_q S_q^0 - R_0 (\sum x_q \ln x_q + \ln p) + \mu \sum \frac{z_q}{\mu_q} S_{qs}^0 - s_{нач}}{R_0} \quad (10.42)$$

при расчете замороженного расширения до заданного числа M

$$\Delta \ln p = \frac{p\mu}{R_0 T} \frac{i_T - i - M^2 \frac{\kappa_f R_0 T}{2\mu}}{1 + \frac{\kappa_f R_0}{2\mu c_{pf}}}, \quad (10.43)$$

при расчете замороженного расширения до заданной относительной площади

$$\Delta \ln p = \frac{\ln f^0 + \ln \frac{p\mu}{R_0 T} + \frac{1}{2} \ln 2 (i_T - i)}{\frac{R_0 T}{\mu} \left[\frac{1}{2 (i_T - i)} - \frac{\mu}{\kappa_f R_0 T} \right]}. \quad (10.44)$$

В выражениях (10.42) — (10.44) величины соответственно равны:

$$i = \frac{1}{\mu} \sum x_q I_q^0 \pm \sum \frac{z_q}{\mu_q} I_{qs}^0, \quad (10.45)$$

$$c_{pf} = \frac{1}{\mu} \sum x_q C_{pq}^0 + \sum \frac{z_q}{\mu_q} C_{qs}^0, \quad (10.46)$$

$$\kappa_f = \frac{c_{pf}}{c_{pf} - \frac{R_0}{\mu}}, \quad (10.47)$$

а молярные и весовые доли соответствуют их значениям при начальных условиях.

§ 3. РАСШИРЕНИЕ С ВНЕЗАПНЫМ ЗАМОРАЖИВАНИЕМ

Комбинируя варианты, приведенные в §§ 1, 2 настоящей главы, можно рассчитать и иные, кроме рассмотренных, схемы процесса расширения. Так, например, схема с внезапным замораживанием описывается равновесным расширением до заданной температуры или давления (в зависимости от того, как заданы условия замораживания) и далее замороженным расширением до выходного сечения сопла.

§ 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА

После выполнения термодинамического расчета при заданных условиях в сечении тракта известны параметры потока p , T , ρ , μ , i , а так-

же состав и другие свойства рабочего тела. С помощью этих величин по известным соотношениям можно определить характеристики процесса расширения.

Скорость продуктов сгорания в заданном сечении:

$$w = \sqrt{2(i_T - i)} \text{ м/сек}, \quad (10.48)$$

если i в дж/кг.

Удельная площадь сечения:

$$f = \frac{F}{G} = \frac{1}{\omega \rho} = \frac{R_0 T}{\omega \rho \mu} \text{ м}^2 \text{ сек/кг}, \quad (10.49)$$

если R_0 — дж/моль град., ω — м/сек, ρ — Н/м².

Относительная площадь сечения:

$$\bar{F} = \frac{F}{F_*} = \frac{f}{f_*}. \quad (10.50)$$

Удельный импульс в пустоте:

$$I_s^n = w_a + f_a p_a \text{ Нсек/кг (м/сек)}, \quad (10.51)$$

если

$$w_a \text{ — м/сек, } f_a \text{ — м}^2 \text{ сек/кг, } p_a \text{ — Н/м}^2.$$

Расходный комплекс (удельный импульс давления в камере)

$$\beta = \frac{p_{co} F_*}{G} = p_{co} f_* = \frac{p_{co}}{p_*} \cdot \frac{R_0 T_*}{\omega_* \mu_*} \frac{\text{Нсек}}{\text{кг}} \left(\frac{\text{м}}{\text{сек}} \right). \quad (10.52)$$

Процесс равновесного расширения от давления p_{co} до давления p часто характеризуют средним показателем изоэнтропы расширения n . Процесс условно описывается уравнением $p v^n = \text{const}$, в связи с чем

$$p_{co} v_{co}^n = p v^n. \quad (10.53)$$

Средний показатель изоэнтропы, определяемый по связи между давлением и удельным объемом, в случае реагирующего рабочего тела зависит не только от давления и температуры в конечных точках процесса, но и от молекулярного веса в этих точках. С учетом уравнения состояния величину n определяют по формуле

$$n = \frac{\ln \frac{p_{co}}{p}}{\ln \frac{p_{co}}{p} \cdot \frac{RT}{R_c T_{co}}}. \quad (10.54)$$

При $p = p_*$ и $RT = R_* T_*$ получим значение n , аппроксимирующее параметры процесса расширения на участке сопла до критического сечения, при $p = p_a$ и $RT = R_a T_a$ показатель n аппроксимирует параметры процесса от входа в сопло до выходного сечения.

ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ И ИНТЕРПОЛЯЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В предыдущих главах показано, как получить расчетом термодинамические свойства продуктов сгорания при заданных значениях определяющих параметров (энтальпия топлива, давление на входе в сопло и в любом сечении сопла, относительная площадь и др.). Указанными методами можно получить семейство термодинамических характеристик каждого топлива. Эти данные представляют обычно в табличной форме для группы «опорных» точек — наиболее характерных сочетаний начальных условий.

Для определения термодинамических характеристик внутри или вне поля «опорных» точек можно применять методы экстраполяции и интерполяции. Благодаря им с приемлемой точностью определяется изменение основных характеристик при изменении начальных условий без выполнения термодинамического расчета.

Большое практическое значение подобные методы имеют для предварительного проектирования и поиска оптимальных решений, а также как методы приведения характеристик (например, полученных в эксперименте) к заданным условиям.

Применительно к процессам в реагирующих средах методы экстраполяции и интерполяции в той или иной степени рассматривались в работах [44, 710, 715, 988] и наиболее полно в работе [713].

Авторам удалось развить и практически реализовать идеи работы [713]. Основные результаты излагаются ниже [11].

§ 1. МЕТОДЫ ЭКСТРАПОЛЯЦИИ И ИНТЕРПОЛЯЦИИ

Для экстраполяции предлагается использовать разложение функции в ряд Тэйлора:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_l, \dots, x_n) = f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_l^0, \dots, x_n^0) + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^0 (x_i - x_i^0) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right)^0 (x_i - x_i^0) \times \\ \times (x_j - x_j^0) \dots, i, j = 1, 2, 3, \dots n. \quad (11.1)$$

Если вторые производные функции неизвестны, то уравнение (11.1) используется только с двумя первыми членами. Для получения необходимой точности экстраполяции следует специально подобрать такую форму функций и аргументов, при которой численные значения производных в интервале экстраполяции близки к постоянным.

Для интерполяции используются полиномы вида

$$y = k_0 + k_1 x + k_2 x^2 + k_3 x^3. \quad (11.2)$$

Коэффициенты полинома находятся из совместного решения уравнений, включающих значения функции и ее первых производных в двух точках. Эти величины определяются при термодинамическом расчете. В Справочнике не рассматриваются другие способы определения коэффициентов интерполяционных формул.

Итак, для экстраполяции и интерполяции термодинамических характеристик необходимо знать их частные производные.

§ 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ ПОСТОЯННОМ ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ ТОПЛИВА

2.1. Общие соотношения

Все термодинамические свойства системы с постоянным элементарным химическим составом можно однозначно выразить через два любых термодинамических параметра, например, α и β . Если первоначальные значения термодинамических свойств системы определялись параметрами α_0, β_0 , то для определения их новых значений при α, β достаточно знать процесс перехода и один из параметров в конце перехода, например, α . Пусть при этом α_0, β_0 и α являются независимыми переменными процесса, а параметр β и все другие термодинамические свойства (функции) представляют собой зависимые переменные.

Процесс перехода обычно характеризуется неизменностью некоторой третьей термодинамической функции ψ . В этом случае можно записать

$$\psi_0(\alpha_0, \beta_0) = \psi(\alpha, \beta) = \psi(\alpha, \varphi), \quad (11.3)$$

где φ — любая зависящая термодинамическая функция в конечном состоянии процесса перехода.

Любое изменение ψ_0 , обусловленное изменением параметров α_0, β_0 , равняется изменению ψ , т. е.

$$\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \alpha_0} \right)_{\beta_0} d\alpha_0 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta_0} \right)_{\alpha_0} d\beta_0 = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} d\alpha + \left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi} \right)_{\alpha} d\varphi. \quad (11.4)$$

Воспользовавшись известным соотношением

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \right)_{\varphi} \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varphi} \right)_{\psi} \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \psi} \right)_{\alpha} = -1,$$

из (11.4) получаем общие выражения для частных производных функций в конечной точке

процесса относительно изменения начальных параметров α_0, β_0 :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha}\right)_{\psi} \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0}, \quad (11.5)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha}\right)_{\psi} \cdot \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0}. \quad (11.6)$$

В правые части выражений (11.5) и (11.6) входят первые частные производные термодинамических свойств, которые определяются по термодинамическим соотношениям, а также производные $(\partial \alpha / \partial \beta_0)_{\alpha_0}$ и $(\partial \alpha / \partial \alpha_0)_{\beta_0}$, которые можно определить для некоторых конкретных соотношений $\alpha = \alpha(\alpha_0, \beta_0)$.

Если $\alpha = \text{const}$, уравнения (11.5) и (11.6) принимают вид:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0, \alpha} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}}, \quad (11.7)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0, \alpha} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}}. \quad (11.8)$$

Если $\alpha = \text{const} \cdot \alpha_0$, получим

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0, \frac{\alpha}{\alpha_0}} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \beta_0}\right)_{\alpha_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}}, \quad (11.9)$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0, \frac{\alpha}{\alpha_0}} = \frac{\left(\frac{\partial \psi_0}{\partial \alpha_0}\right)_{\beta_0}}{\left(\frac{\partial \psi}{\partial \varphi}\right)_{\alpha}} + \frac{\alpha}{\alpha_0} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \alpha}\right)_{\psi}. \quad (11.10)$$

Как видно, правые части уравнений (11.7) и (11.9) одинаковы.

2.2. Частные производные параметров

T, i, p, μ

Применим полученные уравнения для определения изменения свойств продуктов сгорания в зависимости от изменения параметров, определяющих термодинамическое состояние на входе в сопло и при изоэнтропийном расширении в сопле. Начальными значениями параметров α_0, β_0 принимаем их величины на входе в сопло. Поскольку термодинамические свойства продуктов сгорания на входе в сопло обычно определяются давлением p_{co} и энтальпией торможения на входе в сопло i_{co} , а в любом другом сечении сопла — давлением p (степенью расширения ϵ) и энтропией, в уравнениях (11.7) — (11.10) следует положить:

$$\psi = s, \quad \psi_0 = s_{co},$$

$$\alpha = p, \quad \alpha_0 = p_{co},$$

$$\beta_0 = i_{co}.$$

Из уравнений (11.7) и (11.9) получаем:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}, p} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}, \epsilon} = \frac{1}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p. \quad (11.11)$$

Здесь и далее $\epsilon = \frac{p_{co}}{p}$.

Из уравнения (11.8):

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{co}}\right)_{i_{co}, p} = \frac{\left(\frac{\partial s_{co}}{\partial p_{co}}\right)_{i_{co}}}{\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_p} = -\frac{v_{co}}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p. \quad (11.12)$$

Наконец, из уравнения (11.10) имеем

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p_{co}}\right)_{i_{co}, \epsilon} = -\frac{v_{co}}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p + \frac{p}{p_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_s. \quad (11.13)$$

Как упоминалось, термодинамические свойства продуктов сгорания на входе в сопло (в том числе и энтропия) определяются давлением p_{co} и энтальпией i_{co} , равной энтальпии топлива. Очевидно, что если одновременно $p_{co} = \text{const}$ и $i_{co} = \text{const}$, то и $s_{co} = s = \text{const}$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \epsilon}\right)_{i_{co}, p_{co}} = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \epsilon}\right)_s. \quad (11.14)$$

Кроме того, так как

$$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln \varphi}\right)_{i_{co}, p_{co}} = \left(\frac{\partial \ln p_{co}}{\partial \ln \varphi}\right)_{i_{co}, p_{co}} - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \varphi}\right)_{i_{co}, p_{co}},$$

то

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \epsilon}\right)_s = -\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln \varphi}\right)_s. \quad (11.15)$$

С помощью уравнений (11.11) — (11.15) определяются частные производные различных свойств продуктов сгорания, наиболее интересными из которых являются температура, энтальпия, плотность и молекулярный вес. В таблице 11.1 приводится сводка первых частных производных этих величин. При выводе использована приведенная в главе VII таблица дифференциальных термодинамических соотношений. Для всех величин, кроме энтальпии, часто имеющей отрицательные значения, принята логарифмическая форма.

Как видно из таблицы 11.1, для вычисления первых частных производных термодинамических свойств, кроме основных термодинамических параметров, достаточно знать такие величины, как термические коэффициенты α_p, β_T , отношение равновесных теплоемкостей κ и др. Все эти величины приводятся в таблицах термодинамических свойств продуктов сгорания.

Все необходимые частные производные получаются также непосредственным использо-

Первые частные производные некоторых термодинамических свойств

Φ	По энтальпии топлива	По давлению в камере сгорания		По параметрам в произвольном сечении сопла	
	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}, p}$	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, p}$	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, e}$	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{i_{co}, p_{co}} = -\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln p}\right)_s$	$\left(\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \ln \bar{F}}\right)_s$
T	$\frac{1}{c_p T_{co}}$	$-\frac{R_0}{c_p \mu_{co}}$	$\frac{R_0}{c_p \mu} \left(\alpha_p T - \frac{\mu}{\mu_{co}}\right)$	$-\frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu}$	$-\frac{\frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu}}{\frac{\beta_T p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}}$
i	$\frac{T}{T_{co}}$	$-\frac{R_0 T}{\mu_{co}}$	$R_0 T \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{co}}\right)$	$-\frac{R_0 T}{\mu}$	$-\frac{\frac{R_0 T}{\mu}}{\frac{\beta_T p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}}$
p	$-\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}}$	$\frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu_{co}}$	$\frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu_{co}} + \frac{\beta_T p}{\kappa}$	$-\frac{\beta_T p}{\kappa}$	$-\frac{\frac{\beta_T p}{\kappa}}{\frac{\beta_T p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}}$
μ	$\frac{1 - \alpha_p T}{c_p T_{co}}$	$\frac{R_0 (\alpha_p T - 1)}{c_p \mu_{co}}$	$\frac{R_0}{c_p \mu} \left(\alpha_p T - \frac{\mu}{\mu_{co}}\right) + \frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu_{co}} + \frac{\beta_T p}{\kappa} - 1$	$\frac{\alpha_p R_0 T}{c_p \mu} (\alpha_p T - 1) - \beta_T p + 1$	$\frac{\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{i_{co}, p_{co}}}{\frac{\beta_T p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}}$

ванием полных дифференциалов соответствующих параметров¹⁾.

Термодинамические параметры продуктов сгорания на входе в сопло обычно определяют их давлением и энтальпией (равной энтальпии топлива), а в любом другом сечении сопла — энтропией (равной энтропии продуктов сгорания на входе в сопло) и давлением или степенью расширения. Поэтому в качестве независимых термодинамических параметров удобно использовать именно эти параметры.

Хотя горение топлива в камере сгорания является неравновесным необратимым процессом, однако продукты сгорания после завершения процесса (на входе в сопло), согласно принятому допущению, находятся в равновесном состоянии. Поэтому принципиально возможен равновесный переход от их одного состояния к другому, например, при изменении давления и энтальпии.

Полное изменение некоторого термодинамического параметра продуктов сгорания на вхо-

де в сопло Φ_{co} при изменении энтальпии и давления на величины di_{co} и dp_{co} равно:

$$d\Phi_{co} = \left(\frac{\partial \Phi_{co}}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}} di_{co} + \left(\frac{\partial \Phi_{co}}{\partial p_{co}}\right)_{i_{co}} dp_{co}. \quad (11.16)$$

В частности, полное изменение энтропии равно

$$\begin{aligned} ds_{co} &= \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}} di_{co} + \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial p_{co}}\right)_{i_{co}} dp_{co} = \\ &= \frac{1}{T_{co}} (di_{co} - v_{co} dp_{co}). \end{aligned} \quad (11.17)$$

Полное изменение термодинамического параметра продуктов сгорания Φ в любом сечении сопла при изменении энтропии и давления на величины ds и dp равно

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial s}\right)_p ds + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_s dp. \quad (11.18)$$

Уравнения (11.16)–(11.18) определяют полное изменение термодинамического параметра продуктов сгорания Φ в некотором сечении камеры при изменении термодинамических параметров в этом же сечении. Для определения изменения параметра Φ в некотором сечении сопла при изменении независимых пара-

¹ Этот вариант вывода предложен редактором главы В. А. Ильинским.

метров в камере сгорания необходимо совместно решить уравнения (11.17) и (11.18) при условии $s = s_{co}$:

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_s dp + \frac{1}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p di_{co} - \frac{v_{co}}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p dp_{co}. \quad (11.19)$$

Переходя от p к ε по соотношению $p_{co} = \varepsilon p$, запишем уравнение (11.19) в следующем виде:

$$d\varphi = \left[\frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_s - \frac{v_{co}}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p \right] dp_{co} - \frac{p}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_s d\varepsilon + \frac{1}{T_{co}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s}\right)_p di_{co}. \quad (11.20)$$

Из уравнений (11.19) и (11.20) непосредственно следуют частные производные (11.11) — (11.15).

Изменения любого термодинамического параметра продуктов сгорания на входе в сопло определяются по уравнению (11.16), а также по уравнениям (11.11) — (11.15) в предельном случае при $\varepsilon \rightarrow 1$.

В качестве независимых переменных — термодинамических параметров продуктов сгорания можно брать любые другие. В этом случае получаются уравнения, аналогичные уравнениям (11.16) — (11.20).

2.3. Частные производные параметров ω , f , $\bar{F}$, β , I_s^n

Представляет интерес определить частные производные таких величин, как скорость потока ω , удельная f и относительная $\bar{F}$ площадь сопла, расходный комплекс β , удельный импульс в пустоте I_s^n . Первые частные производные этих величин можно получить аналогично, с использованием ранее найденных производных термодинамических свойств. В таблице 11.2 приведены соответствующие частные производные.

Выше термодинамические свойства рассматривались как функции энтальпии i_{co} , давления p_{co} и степени расширения ε (или давления p):

$$\lambda = \lambda(i_{co}, p_{co}, \varepsilon), \quad (11.21)$$

в том числе относительная площадь сопла

$$\bar{F} = \bar{F}(i_{co}, p_{co}, \varepsilon). \quad (11.22)$$

Исключая из этих зависимостей ε , получаем

$$\lambda = \lambda(i_{co}, p_{co}, \bar{F}). \quad (11.23)$$

Функциональная зависимость вида (11.23) часто необходима при проектировании. Частные производные при такой функциональной зависимости можно получить следующим образом. Согласно уравнениям (11.21 — 11.23), полные дифференциалы λ и $\bar{F}$ имеют вид

$$d\ln \lambda = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \varepsilon} d\ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \varepsilon} d\ln i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{i_{co}, p_{co}} d\ln \varepsilon, \quad (11.24)$$

$$d\ln \bar{F} = \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \varepsilon} d\ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \varepsilon} d\ln i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln \varepsilon}\right)_{i_{co}, p_{co}} d\ln \varepsilon, \quad (11.25)$$

$$d\ln \lambda = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \bar{F}} d\ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \bar{F}} d\ln i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \bar{F}}\right)_{i_{co}, p_{co}} d\ln \bar{F}. \quad (11.26)$$

Исключая $d\ln \bar{F}$ из (11.25) и (11.26) и сравнивая коэффициенты при дифференциалах с соответствующими коэффициентами уравнения (11.24), получим соотношения (для случая энтальпии i приведена полулогарифмическая форма):

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \bar{F}} = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \varepsilon} - \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s \cdot \frac{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, \varepsilon}}{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s}, \quad (11.27)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \bar{F}} = \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \varepsilon} - \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s \cdot \frac{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln i_{co}}\right)_{p_{co}, \varepsilon}}{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s}, \quad (11.28)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \bar{F}}\right)_s = \frac{\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s}{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln \varepsilon}\right)_s}. \quad (11.29)$$

Таким образом, частные производные при функциональной зависимости вида (11.23) получаются с использованием ранее найденных производных.

Первые частные производные некоторых термодинамических свойств

λ	По энтальпии топлива; $p_{co}, p = \text{const}$	По давлению на входе в сопло; $i_{co}, p = \text{const}$		По параметрам в произвольном сечении сопла; $i_{co}, p_{co} = \text{const}$	
	$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}, p} =$ $= \left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial i_{co}}\right)_{p_{co}, p}$	$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, p}$	$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p_{co}}\right)_{i_{co}, p}$	$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln e}\right)_{i_{co}, p_{co}} =$ $= -\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln p}\right)_s$	$\left(\frac{\partial \ln \lambda}{\partial \ln \bar{F}}\right)_s$
w	$\frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}}$	$\frac{R_0 T}{w^2 \mu_{co}}$	$\frac{R_0 T}{w^2} \left(\frac{1}{\mu_{co}} - \frac{1}{\mu}\right)$	$\frac{R_0 T}{w^2 \mu}$	$\frac{R_0 T}{w^2 \mu} \frac{\beta T \cdot p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}$
f_i	$\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}} - \frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}}$	$-\left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p_{co}}\right) - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln p_{co}}\right)$	$-\left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p_{co}}\right) - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln p_{co}}\right)$	$-\left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln e}\right) - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln e}\right)$	$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial \ln e}\right) \frac{\beta T \cdot p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}$
$\bar{F}$	$\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}} - \frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}} -$ $-\left(\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}} - \frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}}\right)_*$	$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln p_{co}}\right) - \left(\frac{\partial \ln f_*}{\partial \ln p_{co}}\right)$	$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln p_{co}}\right) - \left(\frac{\partial \ln f_*}{\partial \ln p_{co}}\right)$	$\left(\frac{\partial \ln \bar{f}}{\partial \ln e}\right)$	1
β	$\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}} - \frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}} -$ $-\left(\frac{\alpha_p T}{c_p T_{co}} - \frac{T_{co} - T}{w^2 T_{co}}\right)_*$	—	$1 + \left(\frac{\partial \ln f_*}{\partial \ln p_{co}}\right)$	—	—
I_s^n	$\frac{1}{I_s^n} \left[w \left(\frac{\partial \ln w}{\partial i_{co}} \right) + \right.$ $\left. + p f_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial i_{co}} \right) \right]$	$\frac{1}{I_s^n} \left[w \left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p_{co}} \right) + \right.$ $\left. + p f_i \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln p_{co}} \right) \right]$	$\frac{1}{I_s^n} \left\{ w \left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p_{co}} \right) + \right.$ $\left. + p f_i \left[\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln p_{co}} \right) + 1 \right] \right\}$	$\frac{1}{I_s^n} \left\{ w \left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln e} \right) + \right.$ $\left. + p f_i \left[\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln e} \right) - 1 \right] \right\}$	$\left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial \ln e} \right) \frac{\beta T \cdot p}{\kappa} - \frac{R_0 T}{w^2 \mu}$

* Для простоты записи индексы у производных, означающие постоянство параметров при дифференцировании, в таблице опущены.

§ 3. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ОСНОВНЫХ ПАРАМЕТРОВ В ХАРАКТЕРНЫХ СЕЧЕНИЯХ КАМЕРЫ

Ниже приводятся формулы для экстраполяции применительно к характерным сечениям камеры. Формулы записаны для некоторого экстраполируемого свойства продуктов сгорания φ , верхним индексом «нуль» отмечены значения функций и производных в опорной точке.

Вход в сопло. Возможна экстраполяция по давлению p_{co} и энтальпии i_{co} . Изменением энтальпии можно оценить влияние изменения начальной температуры топлива и тепловых потерь в камере сгорания (охлаждение, не-

догорание). Этот случай соответствует условию $\epsilon = \frac{p_{co}}{p} \rightarrow 1$.

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, \epsilon}^0 \Delta i_{co} +$$

$$+ \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_{co}} \right)_{i_{co}, \epsilon}^0 \Delta \ln p_{co}. \quad (11.30)$$

Критическое сечение сопла ($M=1$). Экстраполяция по тем же параметрам при допущении $\epsilon_* = \text{const}$. Для системы постоянного элементарного состава изменение ϵ_* при вариациях i_{co} и p_{co} невелико.

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, \varepsilon_a} \Delta i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_{co}} \right)_{i_{co}, \varepsilon_a} \Delta \ln p_{co}. \quad (11.31)$$

Выходное сечение сопла. Возможна экстраполяция при различных сочетаниях независимых переменных.

а) Независимые переменные i_{co} , p_{co} , p_a .

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, p_a} \Delta i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_{co}} \right)_{i_{co}, p_a} \Delta \ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_a} \right)_{i_{co}, p_{co}} \Delta \ln p_a, \quad (11.32)$$

б) Независимые переменные i_{co} , p_{co} , $\bar{F}_a$.

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, \bar{F}_a} \Delta i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_{co}} \right)_{i_{co}, \bar{F}_a} \Delta \ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \bar{F}_a} \right)_{i_{co}, p_{co}} \Delta \ln \bar{F}_a. \quad (11.33)$$

в) Независимые переменные i_{co} , p_{co} , ε_a .

$$\ln \varphi = \ln \varphi^0 + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, \varepsilon_a} \Delta i_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln p_{co}} \right)_{i_{co}, \varepsilon_a} \Delta \ln p_{co} + \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial \ln \varepsilon_a} \right)_{i_{co}, p_{co}} \Delta \ln \varepsilon_a. \quad (11.34)$$

Если какой-либо из определяющих параметров i_{co} , p_{co} , p_a , $\bar{F}_a$, ε_a остается неизменным, то соответственно упрощаются формулы (11.30) — (11.34).

Оценка точности экстраполяции и интерполяции по давлению в камере сгорания, энтальпии топлива и параметрам выходного сечения сопла дается в гл. XV.

§ 4. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ ТОПЛИВА

Для экстраполяции термодинамических свойств по химическому составу топлива может быть использовано разложение в ряд Тэйлора (11.1).

Один из вариантов аналитического метода определения производных предложен в работе [16]. Однако в этой работе влияние изменения химического состава топлива на термодинамические свойства учитывается лишь изменением величины энтропии на входе в сопло, что справедливо лишь при $\varepsilon \rightarrow 1$. Для оценки из-

менения термодинамических свойств при $\varepsilon > 1$ необходимо дополнительно учитывать изменение самой функции вследствие изменения состава топлива. Это учтено в предлагаемом ниже варианте решения, полученного В. А. Ильинским.

4.1. Аналитический метод определения производных

Термодинамические параметры при изменении содержания одного химического элемента, входящего в состав топлива, являются функцией трех независимых переменных: двух любых других независимых термодинамических параметров и содержания рассматриваемого химического элемента. Параметры продуктов сгорания на входе в сопло обычно определяются по их энтальпии и давлению, а в любом другом сечении сопла — по давлению и энтропии. Поэтому в качестве независимых переменных удобно использовать эти параметры.

Частные производные термодинамических параметров по содержанию химических элементов в топливе можно найти двумя способами.

Предположим, что содержание химического элемента $A^{(r)}$ в топливе изменилось на величину db_{rt} , давление продуктов сгорания на входе в сопло на величину dp_{co} и их энтальпия на di_{co} . Тогда полное изменение некоторого термодинамического параметра продуктов сгорания в камере сгорания φ_{co} равно

$$d\varphi_{co} = \left(\frac{\partial \varphi_{co}}{\partial p_{co}} \right)_{i_{co}, b_{rt}} dp_{co} + \left(\frac{\partial \varphi_{co}}{\partial i_{co}} \right)_{p_{co}, b_{rt}} di_{co} + \left(\frac{\partial \varphi_{co}}{\partial b_{rt}} \right)_{i_{co}, p_{co}} db_{rt}. \quad (11.35)$$

В частности, полное изменение энтропии равно

$$ds_{co} = \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial i_{co}} \right)_{b_{rt}, p_{co}} di_{co} + \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial p_{co}} \right)_{b_{rt}, i_{co}} dp_{co} + \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial b_{rt}} \right)_{i_{co}, p_{co}} db_{rt} = \frac{1}{T_{co}} (di_{co} - v_{co} dp_{co}) + \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial b_{rt}} \right)_{i_{co}, p_{co}} db_{rt}. \quad (11.36)$$

Полное изменение некоторого термодинамического параметра продуктов сгорания в любом сечении сопла равно

$$d\varphi = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_{s, b_{rt}} dp + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial s} \right)_{p, b_{rt}} ds + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial b_{rt}} \right)_{s, p} db_{rt}. \quad (11.37)$$

Уравнения (11.35) — (11.37) определяют полное изменение термодинамического параметра φ в некотором сечении камеры при изменении независимых параметров в этом же сечении.

Для определения изменения параметра φ в некотором сечении сопла при изменении независимых параметров в камере сгорания необходимо совместно решить уравнения (11.36) и (11.37) при условии $s = s_{co}$:

$$d\varphi = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial p}\right)_{s, b_{r\tau}} dp + \frac{1}{T_{co}} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)_{p, b_{r\tau}} (di_{co} - v_{co} dp_{co}) + \left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial b_{r\tau}}\right)_{s, p} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)_{p, b_{r\tau}} \cdot \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial b_{r\tau}}\right)_{i_{co}, p_{co}}\right] db_{r\tau} \quad (11.38)$$

Искомая частная производная термодинамического параметра φ по содержанию химического элемента $A^{(r)}$ в топливе $b_{r\tau}$ получается из уравнения (11.38) при постоянных p , i_{co} и p_{co} (или p_{co} , i_{co} , ε), а также $\bar{b}_{r\tau} = (b_{r\tau})_c / b_{r\tau} = 1$:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial b_{r\tau}}\right)_{p, i_{co}, p_{co}, \bar{b}_{r\tau}=1} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial b_{r\tau}}\right)_{p_{co}, i_{co}, \varepsilon, \bar{b}_{r\tau}=1} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial b_{r\tau}}\right)_{s, p} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial s}\right)_{p, b_{r\tau}} \cdot \left(\frac{\partial s_{co}}{\partial b_{r\tau}}\right)_{i_{co}, p_{co}} \quad (11.39)$$

Следует отметить, что из уравнения (11.38) как частные случаи следуют уравнения (11.11)–(11.15).

При изменении в топливе содержания всех m химических элементов последние члены уравнений (11.35), (11.37), (11.39) представляются суммами вида:

$$\sum_i^m \left(\frac{\partial\varphi}{\partial b_{r\tau}}\right)_{p_{co}, i_{co}, \varepsilon, \bar{b}_{r\tau}=1} db_{r\tau}$$

Уравнение (11.39) также получается методом, приведенным в § 2 этой главы.

Термодинамические свойства продуктов сгорания топлива, в котором изменяется содержание одного химического элемента, являются функцией трех независимых переменных. Предположим, что в процессе перехода от начального состояния системы к конечному равны между собой значения некоторой термодинамической функции ψ . Тогда $\psi_0(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0) = \psi(\alpha, \beta, \varphi)$. (11.40)

Здесь α_0, β_0 и γ_0 — значения трех независимых переменных в начальном состоянии системы; α, β — значения двух из указанных независимых переменных и φ — значение любой некоторой термодинамической функции в конечном состоянии.

Изменение функции ψ_0 , обусловленное изменением начальных независимых параметров, равняется изменению ψ , т. е.

$$\left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\alpha_0}\right)_{\beta_0, \gamma_0} d\alpha_0 + \left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0} d\beta_0 + \left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\gamma_0}\right)_{\alpha_0, \beta_0} d\gamma_0 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\right)_{\beta, \varphi} d\alpha + \left(\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right)_{\alpha, \varphi} d\beta + \left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha, \beta} d\varphi. \quad (11.41)$$

Применяя выражения

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\right)_{\beta, \varphi} \cdot \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha, \beta} \cdot \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\varphi}\right)_{\psi, \beta} &= -1, \\ \left(\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right)_{\alpha, \varphi} \cdot \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}\right)_{\alpha, \beta} \cdot \left(\frac{\partial\beta}{\partial\varphi}\right)_{\psi, \alpha} &= -1, \end{aligned}\right\} \quad (11.42)$$

находим значения частных производных функции в конце процесса

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha_0}\right)_{\beta_0, \gamma_0} = \frac{\left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\alpha_0}\right)_{\beta_0, \gamma_0}}{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha, \beta}} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_{\psi, \beta} \cdot \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\alpha_0}\right)_{\beta_0, \gamma_0} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}\right)_{\psi, \alpha} \cdot \left(\frac{\partial\beta}{\partial\alpha_0}\right)_{\beta_0, \gamma_0}, \quad (11.43)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0} = \frac{\left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0}}{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha, \beta}} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_{\psi, \beta} \cdot \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}\right)_{\psi, \alpha} \cdot \left(\frac{\partial\beta}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0}, \quad (11.44)$$

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\gamma_0}\right)_{\alpha_0, \beta_0} = \frac{\left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\gamma_0}\right)_{\alpha_0, \beta_0}}{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha, \beta}} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\alpha}\right)_{\psi, \beta} \cdot \left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma_0}\right)_{\beta_0, \alpha_0} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}\right)_{\psi, \alpha} \cdot \left(\frac{\partial\beta}{\partial\gamma_0}\right)_{\alpha_0, \beta_0}. \quad (11.45)$$

Для определения искомых частных производных необходимо задать зависимости $\alpha = \alpha(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ и $\beta = \beta(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$.

Для дальнейшего анализа достаточно задаться двумя парами этих зависимостей: $\alpha = \text{const}$, $\beta/\beta_0 = \text{const}$ или $\alpha/\alpha_0 = \text{const}$; $\beta/\beta_0 = \text{const}$.

При использовании этих зависимостей уравнения (11.43) и (11.45), как и следовало ожидать, переходят в уравнения, соответствующие уравнениям (11.7)–(11.10), а уравнение (11.44) в обоих случаях принимает вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0, \alpha, \beta/\beta_0} &= \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0, \frac{\alpha}{\alpha_0}, \frac{\beta}{\beta_0}} = \\ &= \frac{\left(\frac{\partial\psi_0}{\partial\beta_0}\right)_{\alpha_0, \gamma_0}}{\left(\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha, \beta}} + \frac{\beta}{\beta_0} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\beta}\right)_{\psi, \alpha}. \end{aligned} \quad (11.46)$$

Применим выражение (11.46) для определения частных производных термодинамических параметров продуктов сгорания по содержанию $b_{r\tau}$ химического элемента $A^{(r)}$ при изоэнтропийном расширении в сопле. Начало этого процесса обычно определяется энтальпией продуктов сгорания и их давлением в камере сгорания, а конец — давлением или степенью расширения. При этом изменение содержания химического элемента $A^{(r)}$ одинаково как в начале, так и в конце процесса расширения. Поэтому выбрано, что $\psi = s$, $\alpha = p$, $\beta = b_{r\tau}$. Им соответствуют начальные условия $\psi_0 = s_{co}$, $\alpha_0 = p_{co}$, $\beta_0 = b_{r\tau}$ и $\gamma_{0co} = i$.

Тогда уравнение (11.46), как и следовало ожидать, переходит в уравнение (11.39).

Частная производная $(\partial\varphi/\partial s)_{p, b_{rT}}$, входящая в уравнение (11.39), определяется применением термодинамических соотношений, записанных в дифференциальной форме, а для определения частных производных $(\partial\varphi/\partial b_{rT})_{s, p}$ и $(\partial s_{co}/\partial b_{rT})_{s_{co}, p_{co}}$ необходимо решить систему линейных уравнений, производную от системы уравнений, определяющих термодинамические параметры и химический состав продуктов сгорания. Как пример, ниже приводится эта система уравнений для случая гомогенных продуктов сгорания; метод получения указанной системы линейных уравнений можно распространить на случай продуктов сгорания с содержанием конденсированной фазы.

Из уравнения, определяющего энтальпию продуктов сгорания, следует уравнение

$$\frac{1}{i} \left(\frac{\partial i}{\partial \ln b_{rT}} \right) = \frac{1}{\mu_T M_T} \sum_{q=1}^{l+m} p_q \left[\left(\frac{\partial I_q}{\partial \ln T} \right) \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln b_{rT}} \right) + I_q \left(\frac{\partial \ln p_q}{\partial \ln b_{rT}} \right) \right] - \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln b_{rT}} \right) - \left(\frac{\partial \ln \mu_T}{\partial \ln b_{rT}} \right). \quad (11.47)$$

Из уравнения, определяющего энтропию продуктов сгорания, следует уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln s}{\partial \ln b_{rT}} \right) = \frac{1}{\mu_T M_T S} \sum_{q=1}^{l+m} p_q \left\{ \left(\frac{\partial S_q^0}{\partial \ln T} \right) \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln b_{rT}} \right) + \left[-R_0 (\ln p_q + 1) + S_q^0 \right] \left(\frac{\partial \ln p_q}{\partial \ln b_{rT}} \right) \right\} - \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln b_{rT}} \right) - \left(\frac{\partial \ln \mu_T}{\partial \ln b_{rT}} \right). \quad (11.48)$$

Из уравнений равновесия химических реакций диссоциации j -го компонента на одноатомные газы следуют l уравнений вида:

$$\left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln b_{rT}} \right) - \sum_{i=1}^m a_{ij} \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln b_{rT}} \right) + \left(\frac{\partial \ln K_j}{\partial \ln T} \right) \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln b_{rT}} \right) = 0. \quad (11.49)$$

Из уравнений сохранения вещества следует i уравнений

$$\sum_{j=1}^l a_{ij} p_j \left(\frac{\partial \ln p_j}{\partial \ln b_{rT}} \right) + p_i \left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial \ln b_{rT}} \right) - B_i \left[\left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln b_{rT}} \right) + \left(\frac{\partial \ln b_{iT}}{\partial \ln b_{rT}} \right) \right] = 0. \quad (11.50)$$

Из уравнения, определяющего сумму парциальных давлений, следует уравнение

$$\sum_{q=1}^{l+m} p_q \left(\frac{\partial \ln p_q}{\partial \ln b_{rT}} \right) - p \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln b_{rT}} \right) = 0. \quad (11.51)$$

Из уравнения состояния следует уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln v}{\partial \ln b_{rT}} \right) = \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln b_{rT}} \right) - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln b_{rT}} \right) - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln b_{rT}} \right). \quad (11.52)$$

Из уравнения, определяющего параметр M_T , следует уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln \mu_T}{\partial \ln b_{rT}} \right) + \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln b_{rT}} \right) = \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln b_{rT}} \right) + \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln b_{rT}} \right). \quad (11.53)$$

Некоторые частные производные, входящие в уравнения (11.47)–(11.53), являются известными. Величины $(\partial I_q^0/\partial \ln T)$, $(\partial S_q^0/\partial \ln T)$ и $(\partial \ln K_j/\partial \ln T)$ определяются по соответствующим табличным данным или интерполяционным зависимостям, приведенным, например, в Справочнике [419]. Производные $(\partial \ln \mu_T/\partial \ln b_{rT})$ и $(\partial \ln b_{iT}/\partial \ln b_{rT})$ находятся дифференцированием соответствующих уравнений, получающихся при известном химическом составе топлива. Частные производные $(\frac{\partial i}{\partial \ln b_{rT}})$ или $(\frac{\partial \ln s}{\partial \ln b_{rT}})$, а также $(\frac{\partial \ln p}{\partial \ln b_{rT}})$ определяются соответственно из условий $p_{co} = \text{const}$ и $i_{co} = \text{const}$ или $p = \text{const}$ и $s = \text{const}$. Неизвестные частные производные $(\partial \ln T/\partial \ln b_{rT})$, $(\partial \ln p_q/\partial \ln b_{rT})$, $(\partial \ln M_T/\partial \ln b_{rT})$ (всего $2 + l + m$ неизвестных производных) вычисляются решением системы $2 + l + m$ линейных уравнений (11.47) или (11.48) совместно с (11.49)–(11.51). Производные $(\partial \ln v/\partial \ln b_{rT})$ и $(\partial \ln \mu/\partial \ln b_{rT})$ вычисляются по уравнениям (11.52) и (11.53).

4.2. Численный метод определения производных

Для определения частных производных вида $(\frac{\partial \varphi}{\partial g_i})_{i_{co}, p_{co}, s}$, где g_i — весовая доля вещества i в компоненте топлива, необходимо найти значения термодинамических свойств при разном химическом составе топлива и производные заменить конечными разностями [23]. Поскольку зависимость термодинамических свойств продуктов сгорания от состава топлива в общем случае нелинейна, то диапазон изменения состава топлива при определении производных должен быть небольшим.

Экстраполяционная формула на основе выражения (11.1) записывается в виде

$$\varphi = \varphi^0 + \sum_i \left(\frac{\partial \varphi}{\partial g_i} \right)^0 \Delta g_i, \quad (11.54)$$

где Δg_i — изменение весовых долей индивидуальных веществ, входящих в состав топлива.

В настоящем Справочнике принят численный метод определения производных. Оценка точности метода иллюстрируется примерами в главе XV.

ПРОГРАММЫ РАСЧЕТА НА ЭВМ

Создание универсальных методов расчета на ЭВМ является необходимым условием для успешного решения задач, рассматриваемых в настоящем Справочнике. Однако применение разработанных методов может оказаться малоэффективным, если они реализованы в несовершенных программах расчета на ЭВМ.

В настоящей главе рассмотрены некоторые особенности построения программ расчета свойств продуктов сгорания на ЭВМ, дано краткое описание программы для ЭВМ БЭСМ-6, которая разработана авторами при подготовке настоящего Справочника.

§ 1. НЕКОТОРЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОСТРОЕНИЯ ПРОГРАММ

Как видно из материалов второй части Справочника, построение любой программы расчета характеристик продуктов сгорания на ЭВМ обеспечивается рациональным сочетанием двух ее основных частей.

1) Собственно программа определения характеристик, состоящая обычно из таких математических элементов:

- а) решение системы нелинейных уравнений (расчет состава);
- б) решение системы линейных уравнений (определение частных производных состава);
- в) вычисление определителей (коэффициент теплопроводности λ_R);
- г) расчет по формулам необходимых величин.

2) Информация, конкретизирующая программу на определенный класс химических веществ (сюда входят термодинамические свойства индивидуальных веществ продуктов сгорания, матрица коэффициентов $\{a_{ij}\}$).

В программах, разработанных для расчета свойств продуктов сгорания конкретных топлив, обе части программы обычно составляют единое целое, при этом характеристики первой части программы (порядок системы уравнений, количество индивидуальных веществ и т. д.) приспособлены к конкретной информации, содержащейся во второй ее части. В этом случае при изменении класса рассчитываемых топлив требуется разработка новых программ. Такой подход к расчету характеристик продуктов сгорания в настоящее время следует считать малоэффективным.

При создании универсальных программ расчета характеристик продуктов сгорания возможны два типичных способа сочетания основных частей программы.

В первом из них математическая часть программы рассчитана на некоторое максимальное, определяемое возможностями ЭВМ, количество индивидуальных веществ, входящих в состав продуктов сгорания. Конкретные характеристики индивидуальных веществ подготавливаются для каждого класса рассчитываемых топлив и могут вводиться в ЭВМ вместе с исходными данными по топливу. Одновременно может вводиться специальная информация, настраивающая работу математической части программы.

Во втором варианте универсальных программ, как и в первом, математическая часть программы также рассчитана на некоторое максимальное количество индивидуальных веществ. Однако число веществ, для которых представлены конкретные характеристики, обычно значительно превосходит максимальное количество веществ, на которое рассчитана математическая часть программы. Эти конкретные характеристики, представленные для широкого класса химических элементов и соединений, обычно составляют единое целое с математической частью программы. Настройка последней на конкретный вариант расчета топлива обычно автоматизируется программными средствами.

При выполнении конкретного расчета на ЭВМ оба варианта универсальных программ являются равноценными, однако в целом, при выполнении массовых расчетов различных топлив, второй вариант программы является более мобильным и удобным в эксплуатации.

Весьма важным во всех случаях разработки универсальных программ является компактное представление исходной информации о термодинамических свойствах (а при необходимости и свойствах переноса) индивидуальных веществ продуктов сгорания и их элементном составе (матрица коэффициентов $\{a_{ij}\}$). Наиболее рациональным способом компактного представления этой информации является аппроксимация таблиц термодинамических свойств полиномами, примененная впервые в отечественной практике Алемасовым и Тишиным [22] для аппроксимации таблиц первого издания Справочника [421]. Аппроксимация термодинамических свойств полиномами использовалась авторами Справочника и в других вариантах программ расчета на ЭВМ типа «Урал» (2,4) и типа М-20 (БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220). Принята она и в программе, разработанной для ЭВМ БЭСМ-6.

Сокращение объема исходной информации может быть получено также размещением не-

скольких единиц информации в одном слове памяти машины. Так, в программах авторов Справочника на ЭВМ типа М-20 в одном слове памяти машины (45 двоичных разрядов) хранилась следующая информация об атоме: атомный вес, валентность, номер атома, знак валентности, для молекулы — количественный и качественный ее состав. Последнее позволило матрицу коэффициентов $\{a_{ij}\}$ порядка $(q \div m)$ представить совокупностью q слов. Хотя данный способ хранения информации затрудняет применение алгоритмических языков и становится менее необходимым с развитием вычислительной техники, уплотнение исходной информации экономически целесообразно.

Электронные вычислительные машины используются для расчетов состава и свойств продуктов сгорания уже более 15 лет. Однако публикации о характеристиках разработанных программ довольно ограничены. Тем не менее, тенденция к увеличению общности программ по числу и разнообразию химических элементов в топливе, объему получаемой информации является заметно выраженной. В этом отношении характерен и многолетний опыт авторов Справочника.

Первый вариант программы, разработанный авторами Справочника в 1957 году для ЭВМ «Урал-1», предусматривал расчет равновесного состава и характеристик продуктов сгорания, таких как I_{sp} , ω , n , β , T_{co} , T_* , T_a для произвольных по составу топлив, содержащих химические элементы С, Н, О, N. Вариант программы для ЭВМ «Урал-2» (1960 г.) давал возможность выполнять расчет топлив, содержащих химические элементы С, Н, F, O, Cl, N, и позволял определять равновесные свойства продуктов сгорания c_p , a , κ , наряду с перечисленными выше характеристиками. В программе для ЭВМ «Урал-4» (1961 г.) была осуществлена алфавитноцифровая печать результатов расчета и широко представлены различные варианты расчета процесса расширения с замораживанием.

В программах для ЭВМ типа М-20 авторами существенно расширен класс рассчитываемых топлив (1961 г. — топлива произвольного состава, содержащие до 9 химических элементов из фиксированных 20; 1962 г. — топлива произвольного состава, содержащие до 10 химических элементов из фиксированных 22). Кроме того, был дополнен перечень получаемых расчетом величин: состав и характеристики продуктов сгорания T_{co} , T_* , T_a , I_{sp} , β , ω , n , c_{pf} — 1961 г., перечисленные свойства и равновесные характеристики c_p , a , κ — 1962 г., свойства переноса в совокупности с перечисленными характеристиками — 1963 г. Последний вариант программы, разработанный авторами Справочника в 1965 г. для ЭВМ типа М-220,

позволяет определить все упомянутые выше характеристики и, кроме того, коэффициенты экстраполяционных формул. Этот вариант программы не уступает по своим параметрам программам, разработанным в СССР и за рубежом примерно в это же время, а в некоторых случаях и позднее, например, [599, 621A, 623, 628, 709, 714, 926, 1057, 1097, 1099].

Программа на ЭВМ БЭСМ-6 обобщает многолетний опыт авторов в разработке универсальных программ для ЭВМ различного типа. Эта программа написана в командах ЭВМ БЭСМ-6, алгоритмические языки не используются. Как показала практика, для создания больших и сложных программ, рассчитанных на многолетнее использование без принципиальных изменений, предпочтительнее использовать систему команд ЭВМ. В этом случае программа по своей экономичности, компактности и гибкости, разнообразию вариантов расчетов оправдывает затраты на программирование в системе команд ЭВМ.

§ 2. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ТАБЛИЧНЫХ ДАННЫХ

2.1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ

При выполнении термодинамических расчетов на цифровых вычислительных машинах объем таблиц термодинамических функций оказывается слишком большим для непосредственного использования. Более удобным путем, учитывающим особенности современных вычислительных машин, является получение необходимых значений термодинамических функций индивидуальных веществ вычислением по полиномам, аппроксимирующим таблицы.

Простые соотношения, связывающие между собой основные функции, позволяют получить необходимые величины при наличии, например, полинома для энтальпии $I_T^0 = f(T)$ и нулевого члена для энтропии. Обычно аппроксимирующий полином имеет вид

$$f(T) = \sum_i A_i T^i.$$

Такие полиномы были использованы авторами [22] при аппроксимации таблиц первого издания Справочника [421]. При этом порядок полинома n был принят равным 7. Иногда в полином вводят члены, содержащие отрицательные степени температуры, так как такой вид полинома ближе к действительному виду функции, что может позволить сократить количество членов при сохранении точности [166, 167, 257, 606, 654].

Во втором издании Справочника [419] учтена необходимость компактного представления

информации и наряду с таблицами приведены аппроксимирующие полиномы. Исходным является полином, аппроксимирующий энтропию. Порядок полиномов для энтальпии и энтропии эквивалентен (по количеству членов) девятому. Однако при вычислении этих функций из полинома для приведенного термодинамического потенциала Φ_T^* необходимо иметь 12 чисел, так как для определения I_T^0 требуется еще ΔH_{f0}^0 .

Расчеты, проведенные по полиномам Справочника [419], показали, что для всех веществ во всем диапазоне температур погрешность аппроксимации для энтальпии не превышает 460 дж/моль и для энтропии — 0,25 дж/моль·град. Ниже будет показано, что такая точность аппроксимации вполне достаточна, однако для этого надо рассмотреть вопрос о способах оценки точности аппроксимации.

Погрешность аппроксимации может быть оценена следующим образом:

1. абсолютной погрешностью аппроксимируемой функции;
2. относительной погрешностью аппроксимируемой функции;
3. абсолютной погрешностью аргумента, которая возникает вследствие погрешности функции.

Из этих вариантов лишь последний позволяет наглядно оценить, какая погрешность будет внесена в один из важнейших параметров термодинамического расчета — температуру вследствие использования аппроксимирующих полиномов. При этом, конечно, имеется в виду не физическая, а математическая точность таблиц.

В самом деле, пусть погрешность аппроксимации энтальпии для атомарного хлора Cl и хлороводорода HCl при $T=3000^\circ\text{K}$ равна 80 дж/моль. Эта цифра не позволяет сказать, велика или мала погрешность. Погрешности в процентах — 0,05% для Cl и 17% для HCl — скорее вводят в заблуждение, чем позволяют сделать вывод о точности аппроксимации. Правда, можно использовать $H_T^0 - H_0^0$ вместо I_T^0 , тогда теплота образования не будет вносить таких искажений, однако и при этом мало что изменяется по сравнению с первым способом оценки.

Оценка погрешности «в градусах» по формуле:

$$\Delta T = \frac{dT}{df} \Delta f \quad (12.1)$$

(ΔT — погрешность аргумента и Δf — погрешность функции), которая для энтальпии приводится к виду

$$\Delta T = \frac{\Delta I}{C_p}, \quad (12.2)$$

дает $\Delta T \approx 4^\circ$ для Cl и $2,2^\circ$ для HCl. Эти цифры дают наглядное физическое представление о погрешности, которую может внести аппроксимация в результате термодинамического расчета.

Приняв такой способ определения точности, оценим допустимую погрешность аппроксимации. При этом следует учитывать, что с уменьшением допустимой погрешности увеличивается порядок полиномов, а следовательно возрастает необходимая емкость накопителя и количество операций, требующихся для вычислений.

Математическая точность самих таблиц, вернее, степень согласованности между собой значений I_T^0 и S_T^0 , не позволяет достигнуть для всех веществ точности, превышающей 1—2 градуса. Если использовать в качестве исходного полином $I_T^0 = f(T)$, а энтропию вычислять по формуле

$$S_T^0 = S_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T \frac{df}{dT} d \ln T, \quad (12.3)$$

несогласованность таблиц I_T^0 и S_T^0 приведет к погрешности в вычисленном значении S_T^0 , как бы ни был точен полином для I_T^0 .

Если в качестве исходного использовать полином $S_T^0 = F(T)$ и вычислять энтальпию по формуле

$$I_T^0 = I_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T T \frac{dF}{dT} dT, \quad (12.4)$$

в силу несогласованности неизбежны погрешности при вычислении I_T^0 .

В Приложении V приведены кривые погрешностей аппроксимации для некоторых веществ. Для ряда из них погрешность обусловлена несогласованностью значений I_T^0 и S_T^0 . Наибольших значений она достигает для

H_2O_2 , D_2 , HD, HDO, HDO_2 , CO_2 , K, Rb, Cs.

С другой стороны, точность физической модели термодинамических расчетов вполне позволяет пренебречь погрешностью аппроксимации в 1—2 градуса. Что касается математической точности, то погрешность в удельном импульсе, обусловленная неточностью определения температуры в камере сгорания в 2 градуса при значении $I_s^0 = 3000$ м/сек и $c_p = 2,0$ кдж/кг град, составит всего лишь $\sim 1,5$ м/сек. Погрешность определения температуры в выходном сечении сопла окажется еще меньшей.

Таким образом, при аппроксимации таблиц термодинамических функций погрешность в 1—2 градуса является вполне допустимой.

С целью получения более экономного варианта аппроксимирующих полиномов нами была проведена аппроксимация всех таблиц Справочника [419]. В качестве основных были получены полиномы для энтальпии

$$I_T^0 = A_I + \sum_{i=1}^n A_i x^i, \quad (12.5)$$

где $x = 10^{-3} \cdot T^\circ \text{K}$.

Энтропия может быть вычислена по формуле

$$S_T^0 = A_s + 10^{-3} A_1 \ln x + 10^{-3} \sum_{i=2}^n \frac{i}{i-1} A_i x^{(i-1)}, \quad (12.6)$$

а теплоемкость

$$C_p = 10^{-3} \sum_{i=1}^n i A_i x^{(i-1)}. \quad (12.7)$$

Коэффициент A_s определяется по формуле

$$A_s = S_{T_1}^0 - 10^{-3} A_1 \ln x_1 - 10^{-3} \sum_{i=2}^n \frac{i}{i-1} A_i x_1^{(i-1)}. \quad (12.8)$$

При этом в качестве $S_{T_1}^0$ и, соответственно, T_1 можно использовать любую табличную величину. Однако для различных T_1 и $S_{T_1}^0$ получаются несколько отличающиеся значения A_s . Чтобы избежать дополнительных погрешностей, величина A_s определена как среднее арифметическое величин A_s , полученных для каждого из 59 значений T и S_T^0 , приведенных в таблицах Справочника [419].

Коэффициенты полиномов для энтальпии A_i получены способом наименьших квадратов с использованием ортогональных полиномов Чебышева, вычисляемых по рекуррентной формуле для неравноотстоящих значений аргумента [458]. Такой способ определения коэффициентов точнее, проще и экономнее, чем способ, связанный с решением системы нормальных уравнений.

Расчеты были проведены с использованием специальной программы аппроксимации на ЭВМ «Урал-4». Для газообразных веществ, таблицы которых вычислены в диапазоне 293,15—6000°K, заданная точность 1—2° достигается при $n=7$. Коэффициенты полиномов приведены в Приложении I.

В Приложении III даны максимальные погрешности аппроксимации «в градусах» для полиномов 7 и 9 порядков (графы $n=7$ и $n=9$). В графе $n=9$ приводятся вычисленные нами максимальные погрешности полиномов Справочника [419]. Поскольку максимальные погрешности характеризуют точность аппро-

ксимации лишь с худшей стороны, для некоторых полиномов с большими погрешностями на фигурах Приложения V приведены кривые погрешностей, полученные на печатающем устройстве ЭВМ «Урал-4».

Приведенные кривые показывают, что, хотя максимальные погрешности некоторых полиномов при $n=7$ и полиномов Справочника [419] больше 2°, в основном диапазоне температур погрешность не превосходит заданной допустимой величины.

В Справочнике [419] не приведены аппроксимирующие полиномы для термодинамических функций конденсированных веществ, хотя объем таблиц для них так же, как и для газообразных веществ, слишком велик, чтобы их можно было непосредственно использовать в достаточно общей программе термодинамического расчета.

Для аппроксимации таблиц термодинамических функций конденсированных веществ был выбран порядок полиномов $n=3$. Это значение n является компромиссным. Для жидких веществ было бы достаточно $n=1$, для некоторых твердых — потребовался бы больший, чем 3, порядок для обеспечения точности аппроксимации 1—2°. Однако необходим один порядок для всех полиномов, и $n=3$ является наиболее экономным. При этом пришлось для некоторых веществ дополнительно к разбивкам диапазона по температурам фазовых переходов произвести разбивку таблиц на более узкие температурные диапазоны с целью обеспечить заданную точность.

В Приложении II приведены коэффициенты аппроксимирующих полиномов для конденсированных веществ. Для каждого полинома дана максимальная температура диапазона аппроксимации. Минимальной температурой является либо максимальная температура предыдущего диапазона, либо 293,15°K.

В Приложении IV даны максимальные погрешности аппроксимации для конденсированных веществ.

Полученные полиномы для газообразных и конденсированных веществ позволяют вычислить I_T^0 и S_T^0 . Полиномы для других термодинамических функций, а также для $\ln K_j$ и $\ln p^s$ не приводятся, так как их можно определять в ЭВМ через I_T^0 и S_T^0 по известным соотношениям.

2.2. Приведенные интегралы столкновений

Для аппроксимации таблиц приведенных интегралов столкновений $\Omega^{1,s}$ использован тот же метод, что и для аппроксимации термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Табулированные значения величин интегралов взяты по данным работы [143].

Для снижения порядка полиномов при сохранении необходимой точности аргумент T^* представлен в логарифмической форме, а таблицы значений $\Omega^{l,s}\star$ разбиты на диапазоны

$$\left. \begin{aligned} \ln 0,3 \leq \ln T^* < \ln 5,5, \\ \ln 5,5 \leq \ln T^* \leq \ln 400. \end{aligned} \right\} \quad (12.9)$$

Порядок степенных полиномов вида

$$\Omega^{l,s}\star = \sum_{i=0}^n A_i x^i \quad (12.10)$$

принят равным пяти. При этом максимальные погрешности аппроксимации составляют:

0,5% — для первого диапазона,

0,6% — для второго диапазона.

Оценка точности аппроксимации погрешностью аргумента, соответствующей погрешности функции, по формуле

$$\Delta \ln T^* = \frac{d \ln T^*}{d \Omega^{l,s}\star} \Delta \Omega^{l,s}\star \quad (12.11)$$

дает 0,03 — для первого диапазона, 0,05 — для второго. Эта погрешность равносильна ошибке в определении параметра ϵ/k примерно 2,5%, что существенно превосходит физическую точность определения величины ϵ/k .

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов приведены в таблице 12.1.

Известны и другие работы, посвященные аппроксимации приведенных интегралов столкновений $\Omega^{l,s}\star$, например, [256].

заданием на расчет и получением пригодных к использованию результатов; минимальная стоимость расчетов, в которую входят стоимость составления и отладки программы и стоимость машинного времени, затрачиваемого на получение результатов. Эти требования для программ расчета характеристик продуктов сгорания можно конкретизировать следующим образом.

1. В программе должен использоваться метод, надежно приводящий к решению, т. е. метод, не требующий применения различных специальных приемов. Это в значительной мере определяется сходимостью метода, т. е. возможностью получения решения независимо от начального приближения.

2. В программе должен использоваться универсальный и экономный (обеспечивающий быстроту решения) алгоритм, гарантирующий высокую математическую точность решения.

3. Программа должна быть составлена для возможно более широкого класса топлив.

4. Общность программы не должна приводить к значительному увеличению времени, необходимого для расчета конкретного топлива более узкого состава.

5. Программа должна быть простой в эксплуатации. После запуска ее в работу не должно требоваться вмешательство с пульта, так как это приводит к потере времени и увеличивает вероятность ошибок.

Абсолютная величина машинного времени, необходимого для выполнения термодинамического расчета на современных ЭВМ, сравнительно невелика. Поэтому значительное со-

Таблица 12.1

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов для $\Omega^{l,s}\star$
 $\ln 0,3 \leq \ln T^* < \ln 5,5$

	$A_0 \cdot 10^3$	$A_1 \cdot 10^3$	$A_2 \cdot 10^3$	$A_3 \cdot 10^3$	$A_4 \cdot 10^3$	$A_5 \cdot 10^3$
$\Omega^{1,1}\star$	1439,6435	—706,50844	286,77440	—23,373507	—29,989490	8,8454862
$\Omega^{1,2}\star$	1203,7926	—516,12035	266,604270	—63,320568	—18,564372	10,251218
$\Omega^{1,3}\star$	1075,5808	—384,34371	212,95921	—75,358762	—0,33996966	5,5427196
$\Omega^{2,2}\star$	1588,3268	—794,96290	288,96971	26,799450	—52,694092	10,2133004
$\ln 5,5 \leq \ln T^* < \ln 400$						
$\Omega^{1,1}\star$	1330,1749	—511,56274	187,12609	—43,622599	5,2021133	—0,24437988
$\Omega^{1,2}\star$	1054,3655	—222,21026	45,094750	—8,6065975	0,96739494	—0,04427591
$\Omega^{1,3}\star$	979,10390	—171,47526	23,132181	—3,5260261	0,38408896	—0,01793860
$\Omega^{2,2}\star$	1377,0429	—448,32893	148,17628	—32,886531	3,7890558	—0,17337076

§ 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ БЭСМ-6

3.1. Основные требования к программе

Как известно, общими требованиями к программе являются: минимальное время между

крашением сроков, необходимых для получения результатов, может быть достигнуто за счет простоты и уменьшения времени подготовки исходных данных и времени обработки полученных в машине результатов.

Для сокращения времени подготовки исходных данных должна задаваться лишь минимальная информация о рассчитываемом топливе. Эта информация должна ограничиваться сведениями о химическом составе и энтальпии компонентов топлива и не должна содержать специально задаваемого начального приближения по составу и температуре продуктов сгорания. В программе должен быть предусмотрен автоматический отбор возможных индивидуальных веществ продуктов сгорания и общий алгоритм начального приближения.

Для сокращения времени обработки полученных результатов следует предусматривать в программе выдачу из ЭВМ максимально необходимой информации в форме, удобной для непосредственного использования и воспроизведения.

Уже в первых вариантах программ авторов для ЭВМ типа «Урал» сформулированные требования в значительной степени были реализованы. Более поздние варианты программ для ЭВМ типа М-20 (БЭСМ-3М, БЭСМ-4, М-220) практически полностью удовлетворяли перечисленным требованиям. Удовлетворяет сформулированным требованиям и программа для ЭВМ БЭСМ-6, используемая для расчета характеристик продуктов сгорания приводимых в Справочнике топлив.

3.2. Общая характеристика программы ЭВМ БЭСМ-6

В программе для ЭВМ БЭСМ-6 реализованы рассмотренные во второй части Справочника методы расчета термодинамических и теплофизических свойств продуктов сгорания.

Программа позволяет производить соответствующие расчеты для любых топлив и веществ, содержащих в своем исходном составе до 12 произвольных химических элементов из следующих 39: О, Н, F, Cl, Br, I, S, N, P, C, Si, Pb, Hg, Zr, B, Al, Be, Mg, Ca, Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ti, Hf, Th, Mo, Cr, W, V, Mn, Fe, Cu, Ag, X, Y.

При выполнении расчетов учитывается возможность ионизации индивидуальных веществ продуктов сгорания.

За независимые компоненты системы приняты положительные ионы атомов и электронный газ, максимальное количество независимых компонентов составляет 13.

В программе предусматривается специальный случай расчета состава, при котором отдельные индивидуальные вещества (условно вещества X, Y) являются частично или полностью химически инертными по отношению к остальным индивидуальным веществам смеси.

Максимальное количество индивидуальных газообразных веществ, учитываемых при расчете конкретного топлива (включая молекулы, атомы и сложные ионы), составляют 213. Максимально возможное количество конденсированных веществ при этом определяется правилом Гиббса. При невыполнении последнего процесс решения прекращается, на печатающем устройстве ЭВМ выдается соответствующая сигнальная информация.

Программа позволяет производить расчет диаграмм $p, T = \text{const}$ или $\rho, T = \text{const}$, а также всех вариантов процессов, рассмотренных во второй части Справочника. При этом состав продуктов сгорания может быть как равновесным, так и замороженным при любых начальных условиях (давление и температура, произвольное сечение сопла), либо может специально задаваться.

Различные варианты расчетов, которые можно выполнить по разработанной программе с последующей выдачей результатов на алфавитно-цифровом печатающем устройстве машин, показаны в таблице 12.2. Крестиком отмечены выдаваемые на печать результаты.

Исходные данные для программы и получаемые расчетом величины могут быть представлены либо в технической системе единиц, либо в международной системе единиц СИ.

Ниже приводится краткое описание отдельных, в известной мере самостоятельных частей программ, позволяющих, на наш взгляд, составить общее представление о всей программе.

§ 4. ПРОГРАММА ВВОДА И ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

4.1. Подготовка исходных данных

Исходные данные для расчета пробиваются на перфокартах в виде массива со следующей информацией:

- А. Информация о варианте расчета.
- Б. Сетка определяющих параметров.
- В. Информация о компонентах топлива.

А. Информация о варианте расчета включает в себя:

а) код расчета (условное восьмеричное число), содержание двоичных разрядов которого соответствует задаваемому в соответствии с таблицей 12.2 варианту расчета;

б) величину k_1 , если расчет последней производится с использованием валентностей v_i , отличающихся от принятых в программе;

в) условие замораживания состава в сопле (температура замораживания, степень расширения газов ϵ и др.).

Б. Сетка определяющих параметров включает в себя:

Варианты расчетов на ЭВМ БЭСМ-6

Величины	Диаграммы		Горение			Изоэнтروпийное расширение						
	p, T	ρ, T	$\frac{p}{\rho} = \text{Const}$	$v = \text{Const}$	$\frac{p_c + \rho_c w_c^2}{\rho_c} = \text{Const}$	до $M=1$	до M_a	до p_a	до e_a	до T_a	до f_a	до $\bar{F}_a$
p_{co}			зада- но	задано ρ	задано							
p	зада- но	зада- но ρ	p_{co}	p_{co}	p_c, p_{co}	p_*	p_a	зада- но	зада- но	p_a	p_a	p_a
T	зада- но	зада- но	T_{co}	T_{co}	T_c, T_{co}	T_*	T_a	T_a	T_a	зада- но	T_a	T_a
i	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
s	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
μ	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
a	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
n					×	×	×	×	×	×	×	×
β						×						
w					×		×	×	×	×	×	×
I_s^p							×	×	×	×	×	×
f						×	×	×	×	×	зада- но	×
$\bar{F}$					задано		×	×	×	×	×	зада- но
M					×	зада- но	зада- но	×	×	×	×	×
$\alpha_p T$	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
$\beta_T p$	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
c_{pi}	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
c_p	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
κ	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
η	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
λ_f	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
λ	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

Величины		Диаграммы		Горение			Изоэнтروпийное расширение						
		p, T	ρ, T	$\frac{p}{\rho} = \text{const}$	$v = \text{const}$	$\frac{p_c + \rho_c w_c^2}{\rho_c} = \text{const}$	до $M=1$	до M_a	до p_a	до ε_a	до T_a	до f_a	до $\bar{F}_a$
Коэффициенты для экстраполяции	по i_T			для T_{co}			для β						для $\bar{F}, f, I_s^n$
	по p_{co}			для T_{co}			для β						для $\bar{F}, f, I_s^n$
	по ε												для $\bar{F}, f, I_s^n$
	по g_i			для T_{co}			для β						для $\bar{F}, f, I_s^n, z$
x_q, z_q, z_Σ		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

а) коэффициент избытка окислителя $\alpha_{ок.н}$ или окислительных элементов $\alpha_n, n \leq 25$;

б) давление торможения $p_{соп}$ или плотность $\rho_{соп}$ на входе в сопло, $n \leq 25$;

в) параметр выходного сечения сопла: давление $p_{ан}$ (степень расширения газов $\varepsilon_{ан}$, геометрическая степень расширения $\bar{F}_{ан}$, число Маха $M_{ан}$, температура $T_{ан}$, удельная площадь $f_{ан}$), $n \leq 25$;

г) $T_{нач}, T_{кон}, \Delta T$ — начальная, конечная и шаг изменения температуры, если задан расчет диаграмм p, T или ρ, T . При переменном шаге температур величины последних пробиваются вместо давлений $p_{ан}$ в массиве (в).

Если задан расчет неизobarной камеры сгорания (горение при $i_T, p + \rho w^2 = \text{const}$), то соответствующая величина F_c пробивается вместо $T_{нач}$ в массиве (г).

Длина составляющих массива (а) — (в) — переменная, в частности, при $n=1$ и $\alpha_n=10^{-8}$ в массиве (а), производится расчет топлива без окислителя (например, унитарного топлива).

В. Информация о компонентах топлива (горючем и окислителе) задается одинаково для каждого компонента. Исходные данные о компоненте включают в себя:

а) информацию о составе компонента (весовые доли индивидуальных веществ g_i);

б) информацию о составе, энтальпии и плотности индивидуальных веществ компонента;

в) информацию о составе примеси (весовые доли индивидуальных веществ g_j);

г) информацию о составе, энтальпии и плотности индивидуальных веществ примеси;

д) информацию о веществе $X(Y)$, не участвующем в химических реакциях («инертное» вещество).

Состав компонента задается весовыми долями g_{ij} индивидуальных веществ, присутствующих в компоненте.

Максимальное количество j индивидуальных веществ в компоненте — 10 ($1 \leq j \leq 10$), максимальное количество рассматриваемых вариаций весовых долей $i=5$ ($1 \leq i \leq 5$).

Таким образом, однократный ввод данных о составе компонентов позволяет произвести расчет для 25 топлив, отличающихся составом горючего и окислителя.

Информация об индивидуальном веществе компонента включает в себя энтальпию (или внутреннюю энергию), плотность вещества, состав в виде условной формулы

$$A_{b_1}^{(1)} A_{b_2}^{(2)} A_{b_3}^{(3)} \dots A_{b_m}^{(m)},$$

где m — число химических элементов в веществе, $1 \leq m \leq 12$, $A^{(i)}$ — символ химического элемента i .

Количество атомов b_i и символ атома (условное двухзначное число — номер атома) задаются десятичным числом вида

$$A_1 A_2 B_1 B_2 B_3, B_4 B_5 B_6 B_7, \quad (12.12)$$

где $A_1 A_2$ — номер атома ($N_2 = 1-40$), $B_1 B_2 B_3, B_4 B_5 B_6 B_7$ — количество атомов i -го вида в веществе ($B_1 B_2 B_3$ — целая часть, $B_4 B_5 B_6 B_7$ — дробная часть числа).

Таким образом, информация об индивидуальном веществе компонента для ЭВМ БЭСМ-6 в большинстве случаев размещается на одной перфокарте.

Номера атомов $A_1 A_2$ используются в программе для ее настройки на расчет конкретного топлива.

Информация о составе примеси задается так же, как и для состава компонента. Коли-

чество индивидуальных веществ, образующих примесь — не более пяти ($1 \leq i \leq 5$), количество вариаций состава примеси (число примесей) — не более двух ($0 \leq i \leq 2$). Дополнительно задается весовая доля примеси в компоненте. При $g_n = 0$ расчет выполняется без учета примесей.

Информация о примеси к компоненту задается для численного определения производных величин по составу топлива.

Информация об индивидуальных веществах примеси задается так же, как и для индивидуальных веществ компонента.

Состав вещества $X(Y)$, не участвующего в химических реакциях, задается химической формулой, которая пробивается на перфокартах в форме (12.12).

В программе предусмотрен расчет максимального количества вещества $X(Y)$, которое может быть образовано из компонента данного состава. Это вещество в расчетах равновесного состава полностью или частично участвует в качестве инертной составляющей.

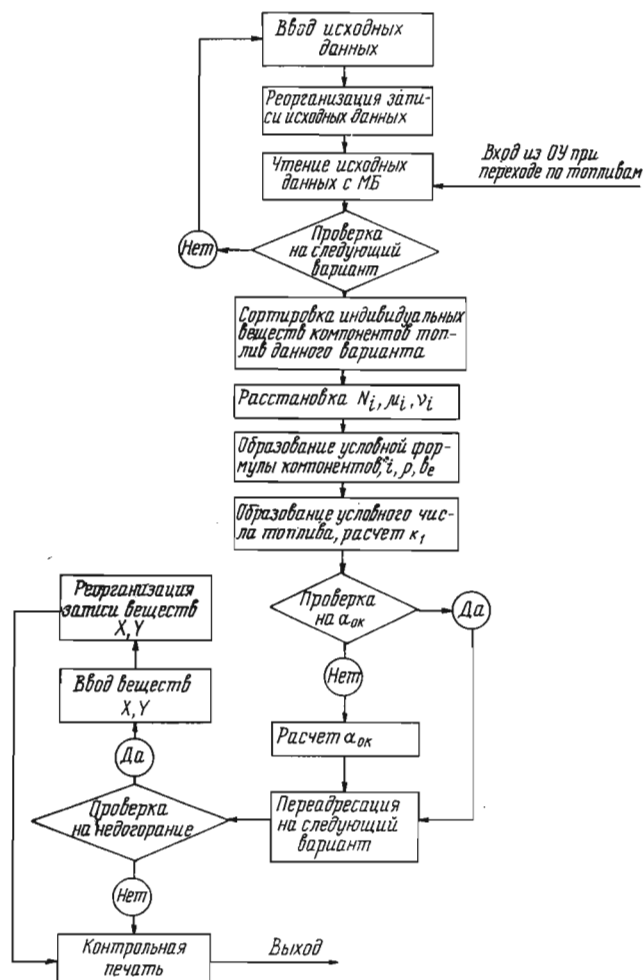
Как видно, при относительно небольшом объеме исходных данных программа позволяет выполнить разнообразные варианты расчетов. Для простых по химическому составу топлив исходные данные размещаются на нескольких перфокартах.

4.2. Обработка исходных данных

Программа обработки исходных данных состоит из двух частей, условно называемых следующим образом: 1) программа образования условных формул, 2) программа настройки на расчет конкретного топлива.

1. Укрупненная блок-схема программы образования условных формул компонентов показана на фиг. 12.1. После ввода исходных данных о сетке параметров и компонентах топлива запись этой информации в оперативной памяти машины реорганизуется к фиксированным адресам; осуществляется перевод введенных данных в систему единиц физ. атм — ккал, необходимую для расчета равновесного состава, вычисляются логарифмы давлений p_{co} и т. д.

Для конкретного варианта состава топлива производится отбор номеров атомов $A_1 A_2$, валентностей v_i , атомных весов μ_i всех химических элементов, присутствующих в горючем, окислителе и их примесях. Эта информация используется для образования условных формул с молекулярным весом $\mu = 1000$ как «чистых» компонентов топлива, так и с учетом примесей. Расчет условных формул, плотности и энтальпии компонентов топлива, величины k_1 (если последняя не задана) производится по формулам части первой Справочника.



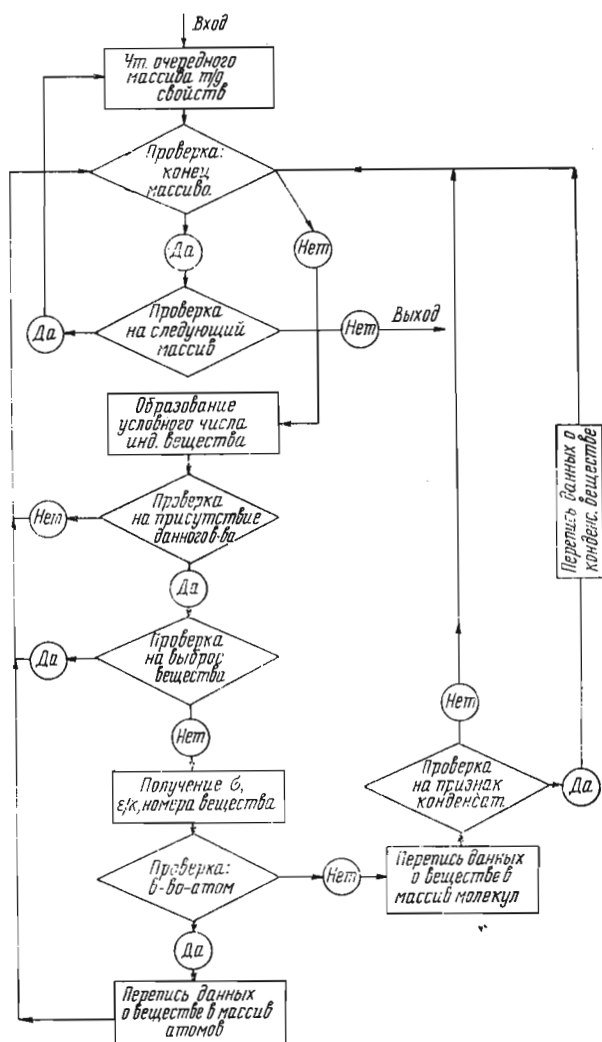
Фиг. 12.1. Блок-схема программы образования условных формул

Условные номера атомов используются также во второй части программы при выборе индивидуальных веществ продуктов сгорания. Для этой цели в программе формируется специальное условное число топлива — слово, качественно характеризующее конкретный набор химических элементов в данном топливе.

2. В программе настройки на расчет конкретного варианта топлива производится отбор полиномов, аппроксимирующих термодинамические свойства индивидуальных газообразных и конденсированных веществ, величин потенциальных параметров σ и ϵ/k , формул индивидуальных веществ.

Если при расчете свойств переноса данного вещества не может быть использован потенциал Леннарда—Джонса, то вместо величин σ и ϵ/k производится выбор номера специальной процедуры для расчета η_q , λ_q .

Формулы индивидуальных веществ продуктов сгорания, включающие в себя информацию



Фиг. 12.2. Блок-схема программы отбора индивидуальных веществ

о качественном и количественном составе вещества (условное восьмеричное слово), используются затем для расстановки матрицы, а также в программе выдачи на печать при организации алфавитного кода индивидуального вещества.

При записи индивидуального вещества в массив атомов или молекул производится его сравнение с веществами, инертными по отношению к смеси (X, Y). В случае совпадения данное вещество выписывается дважды: в массив атомов — как инертное вещество (формула вещества при этом изменяется) и в массив атомов или молекул — как обычный компонент продуктов сгорания.

В программе настройки предусмотрена печать полученных условных формул компонен-

тов топлива. Блок-схема программы отбора индивидуальных веществ продуктов сгорания показана на фиг. 12.2.

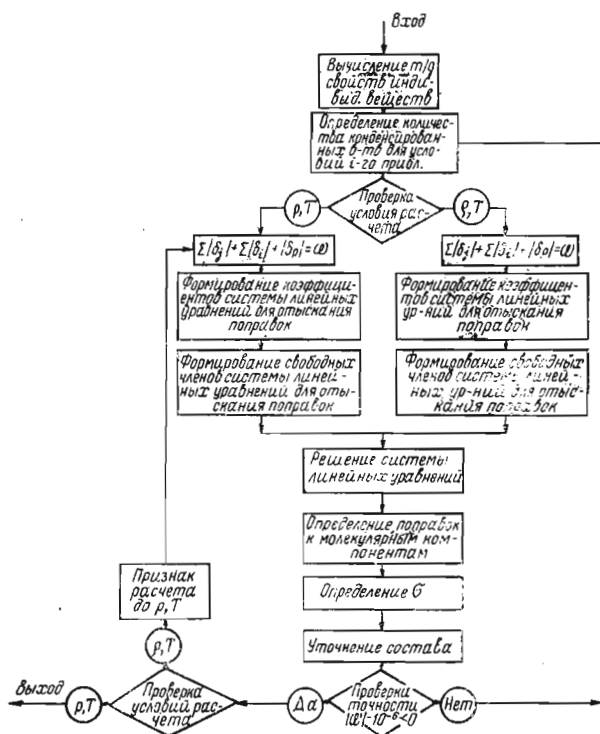
§ 5. ПРОГРАММА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Программа предназначена для определения состава и термодинамических свойств продуктов сгорания. Методы расчета представлены во второй части Справочника.

5.1. Определение равновесного состава

Исходными данными для расчета являются состав топлива и состав продуктов сгорания в нулевом приближении, давление и температура (или плотность и температура), термодинамические свойства индивидуальных веществ.

В качестве нулевого приближения для состава смеси используются результаты предыдущего расчета. Если такого не проводилось, то парциальные давления всех газообразных индивидуальных веществ принимаются равными заданному суммарному давлению, конденсированные компоненты предполагаются отсутствующими. В случае расчета при заданной плотности суммарное давление определяется



Фиг. 12.3. Блок-схема программы расчета равновесного состава

приближенно из уравнения состояния с использованием значения молекулярного веса продуктов сгорания $\mu = 10$.

Процесс отыскания состава считается законченным, если сумма абсолютных погрешностей уравнений равновесия становится меньше 10^{-6} .

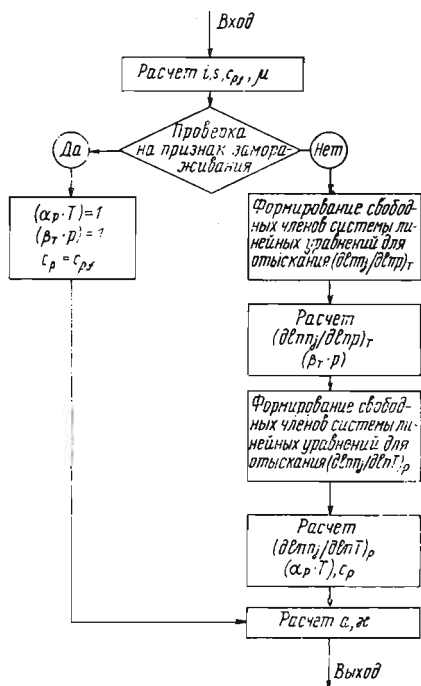
При уточнении неизвестных используется коэффициент шага σ , определяемый по формулам главы V.

Общая блок-схема определения равновесного состава продуктов сгорания показана на фиг. 12.3.

5.2. Определение термодинамических свойств

Расчет равновесных термодинамических свойств производится непосредственно после отыскания состава реагирующей смеси. Значения производных $(\partial \ln n_q / \partial \ln T)_p$ и $(\partial \ln n_q / \partial \ln p)_T$ определяются с использованием матрицы, которая получена в последнем приближении при отыскании состава.

Расчетом по формулам главы VII в этой части программы определяются величины i , s , $c_{p,i}$, c_p , κ , $\alpha_p \times T$, $\beta_T \times p$, μ , a .



Фиг. 12.4. Блок-схема программы расчета термодинамических свойств

Таким образом, обращение к программе расчета равновесного состава при $p, T = \text{const}$ или $p, T = \text{const}$ обеспечивает определение как равновесного состава, так и всех термодинамических свойств.

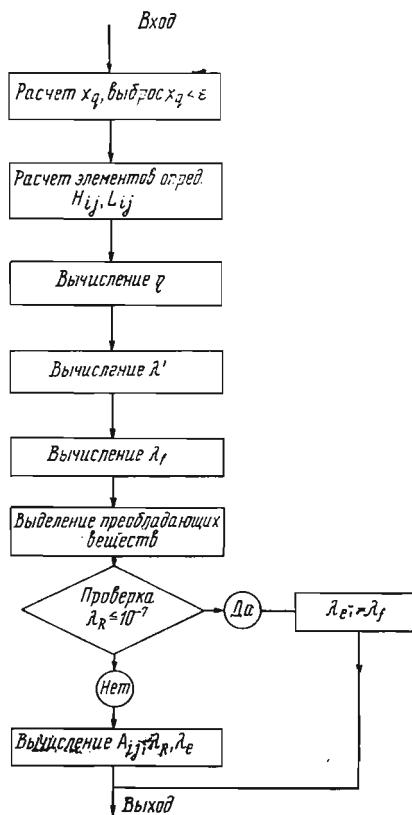
Блок-схема программы определения термодинамических свойств показана на фиг. 12.4.

§ 6. ПРОГРАММА РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА η , λ_t , λ

Исходными данными для работы программы являются: температура T , давление p , состав газовой фазы продуктов сгорания n_q , матрица коэффициентов $[a_{ij}]$, термодинамические свойства индивидуальных веществ I_q^0 , $C_{p,q}^0$.

Расчет выполняется по формулам главы VIII, максимальное количество учитываемых в расчете индивидуальных веществ равно двадцати.

Блок-схема управления программой расчета свойств переноса показана на фиг. 12.5, ниже даются краткие сведения об основных подпрограммах.



Фиг. 12.5. Блок-схема программы расчета свойств переноса

1. Подпрограмма расчета мольных долей x_q обеспечивает, кроме вычисления x_q , выполнение неравенства $q < 20$. Это достигается выбором соответствующего значения константы отбора ϵ .

2. Подпрограмма расчета элементов определителей $[H_{ij}]$, $[L_{ij}]$ обеспечивает вычисление величин H_{ij} , L_{ij} и их расстановку в соответствующие матрицы.

3. Подпрограмма вычисления коэффициента вязкости η обеспечивает настройку программы системы линейных уравнений, при обращении к которой и вычисляется величина η .

4. Подпрограмма расчета величины λ' аналогична программе вычисления коэффициента вязкости η .

5. Подпрограмма расчета λ_f производит расчет составляющей коэффициента теплопроводности λ'' . При выполнении расчетов учитывается вращательная релаксация.

6. Подпрограмма выделения преобладающих веществ определяет преобладающие по молярным долям индивидуальные вещества и производит преобразование матрицы коэффициентов $[a_{ij}]$.

Согласно формулам главы VIII, элемент определителя $[A_{ij}]$ для вычисления составляющей λ_R записывается в виде:

$$A_{ij} = \sum_{k=1}^{q-1} \sum_{l=k+1}^q \frac{RT}{pD_{kl}} \times \\ \times (a_{ik}a_{jk} \frac{x_l}{x_k} - a_{il}a_{jk} + a_{il}a_{jl} \frac{x_k}{x_l} - a_{ik}a_{jl}).$$

После расчета молярных долей величины x_q ряда веществ, в том числе и некоторых атомов, принимаются равными нулю. В соответствии с этим необходимо исключить деление на нуль, видоизменить запись реакций образования молекулярных веществ и найти новые значения стехиометрических коэффициентов a_{ij}' .

Подпрограмма состоит из двух частей.

В первой части подпрограммы выделяются и переводятся в разряд атомарных «инертные» вещества, то есть такие, реакции образования которых не могут быть записаны через оставшиеся вещества с $x_q \neq 0$. При замене отсутствующего атома i ($x_i = 0$) инертным веществом j ($x_j \neq 0$) последнее является единственным веществом, для которого коэффициент $a_{ij} \neq 0$.

Во второй части подпрограммы производится замена отсутствующих атомов ($x_i = 0$) веществами, молярная доля которых — наибольшая из всех оставшихся веществ, содержащих данный атом ($a_{ij} \neq 0$). Преобразование матрицы коэффициентов при этом производится по формулам:

$$a'_{il} = a_{il} - \frac{a_{kl}a_{ij}}{a_{kj}}, \quad i \neq k, \quad (12.13)$$

$$a'_{kl} = \frac{a_{kl}}{a_{kj}}, \quad i = k, \quad (12.14)$$

где j — преобладающий компонент, k — заменяемый атом, l — любая молекула.

Как видно из формулы (12.13), для всех молекулярных веществ, коэффициенты a_{il} которых являются линейной комбинацией по отно-

шению к преобладающему компоненту j , величины $a'_{il} = 0$. Это исключает при дальнейшей работе подпрограммы возможность линейной комбинации среди преобладающих компонентов.

Число оставшихся молекул после работы второй части подпрограммы составляет

$$l' = l - m',$$

где l — число молекул, оставшееся после работы программы вычисления x_q , m' — количество заменяемых атомов.

Если все коэффициенты матрицы $[a'_{il}]$ равны нулю или равно нулю число оставшихся молекул l' , то вычисление величины λ_R не производится и последняя принимается равной 10^{-7} .

7. Подпрограмма вычисления элементов A_{ij} , λ_R , λ_e производит расчет величин A_{ij} и их расстановку в матрицу, выполняет настройку программы системы линейных уравнений. При обращении к последней вычисляется определитель, затем рассчитываются величины λ_R , λ_e .

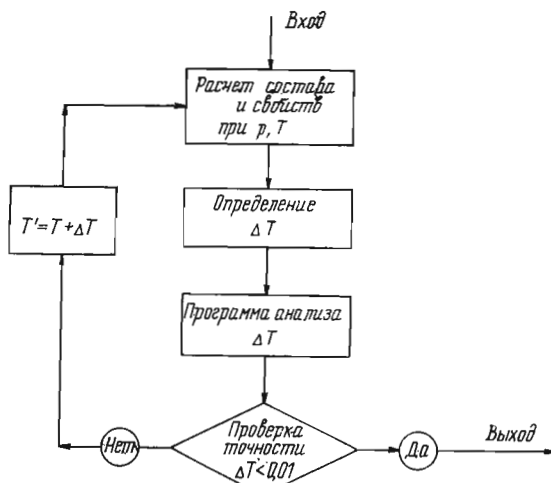
§ 7. ПРОГРАММЫ РАСЧЕТА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И РАСШИРЕНИЯ

7.1. Программы расчета процессов горения

1. Расчет горения при $p_{co}, i_T = \text{const}$

Исходными данными для расчета являются состав и энтальпия топлива, давление торможения на входе в сопло. Начальное значение температуры задается по результатам предыдущего расчета или принимается равным 3100° К. Итерационный процесс отыскания температуры заканчивается при $\Delta T \leq 10^{-2}$.

В результате расчета определяются температура T_{co} , равновесный состав и термодина-



Фиг. 12.6. Блок-схема программы расчета горения при $p_{co}, i_T = \text{const}$

мические свойства продуктов сгорания при $p_{co}, T_{co}: i, s, \mu, c_{pf}, c_p, \kappa, a$. Метод расчета процесса горения при $p_{co}, i_T = \text{const}$ рассмотрен в IX главе Справочника.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.6.

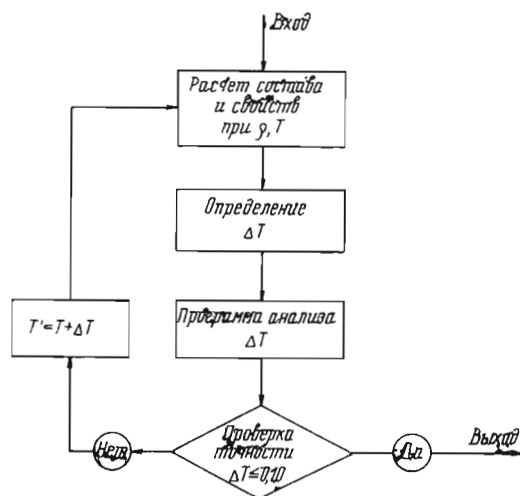
2. Расчет горения при $p_c, u_T = \text{const}$

Алгоритм программы аналогичен используемому для расчета горения при $p_{co} = \text{const}$ и $i_T = \text{const}$. Исходными данными для расчета являются состав, плотность и внутренняя энергия топлива. Начальное значение температуры задается по результатам предыдущего расчета или принимается равным 3100°K . Значение ΔT при уточнении температуры определяется по формуле:

$$\Delta T = \frac{\left(u_T - i + \frac{R_0 T}{\mu}\right) \kappa}{c_p} \quad (12.15)$$

Итерационный процесс отыскания температуры заканчивается при выполнении неравенства $\Delta T \leq 10^{-2}$.

В результате расчета определяются равновесный состав, давление и температура, тер-



Фиг. 12.7. Блок-схема программы расчета горения при $p, u = \text{const}$

модинамические свойства продуктов сгорания $p_{co}, T_{co}, i, s, \mu, c_{pf}, c_p, \kappa, a$.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.7.

3. Расчет горения при $i_T, p + \rho w^2 = \text{const}$

В программе реализован несколько отличный от приведенного в главе IX алгоритм решения. Это обусловлено тем, что при $\bar{F}_c = 1,0$ уменьшается порядок системы уравнений для

отыскания Δp и ΔT и тем самым нарушается общность расчетной схемы. Чтобы избежать этого, используется следующая схема отыскания параметров на входе в сопло.

Первоначально рассчитываются параметры изобарной камеры сгорания и критического сечения сопла при условии $p_{co} = p_k$. Далее по газодинамическим соотношениям определяют параметры на входе в сопло, соответствующие заданному значению $\bar{F}_c$:

$$\frac{p_c}{p_{co}} = \varphi(\bar{F}_c), \quad (12.16)$$

$$T_c = T_{co} \left(\frac{p_c}{p_{co}} \right)^{\frac{n-1}{n}}, \quad (12.17)$$

$$p_c = \frac{p_k + \rho_k w_k^2}{1 + \frac{\mu_c}{R_0 T_c} \sqrt{\frac{2n}{n-1} - \frac{R_0 T_{co}}{\mu_c} \left[1 - \left(\frac{p_c}{p_{co}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right]}}, \quad (12.18)$$

$$p_{co} = \frac{p_c}{p_c / p_{co}}. \quad (12.19)$$

Полученные значения статических параметров на входе в сопло и параметров торможения используются в качестве нулевого приближения для итерационного процесса отыскания их точных значений, удовлетворяющих термодинамическим соотношениям. При этом предполагается, что удельная площадь критического сечения обратно пропорциональна давлению p_{co} . После уточнения параметров производится повторный расчет до $M = 1,0$, определяется значение комплекса β и вновь уточняются параметры на входе в сопло. Итерационный процесс считается законченным, если значения комплекса β в двух соседних приближениях не отличаются больше, чем на $0,1\%$. Значения поправок для уточнения статических параметров на входе в сопло определяются из решения системы следующих уравнений:

$$\left\{ 1 + \frac{2\mu_c}{R_0 T_c} \left[(i_T - i_c) \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T - \frac{p_c}{\rho_c} (1 - \alpha_p T_c) \right] \right\} \Delta \ln p_c + \frac{2\mu_c}{R_0 T_c^2} \times \\ \times \left\{ (i_T - i_c) \left[\left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p - 1 \right] - T_c c_p \right\} \Delta T_c = -\delta \Phi_1, \quad (12.20)$$

$$\left[\left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T - \frac{p_c (1 - \alpha_p T_c)}{2 (i_T - i_c) \rho_c} \right] \Delta \ln p_c + \\ + \left\{ \frac{1}{T_c} \left[\left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p - 1 \right] - \frac{c_p}{2 (i_T - i_c)} \right\} \Delta T_c = -\delta \Phi_2, \quad (12.21)$$

где

$$\delta \Phi_1 = \ln \left\{ p_c \left[1 + \frac{2\mu_c}{R_0 T_c} (i_T - i_c) \right] \right\} - \ln (p_k + \rho_k w_k^2), \quad (12.22)$$

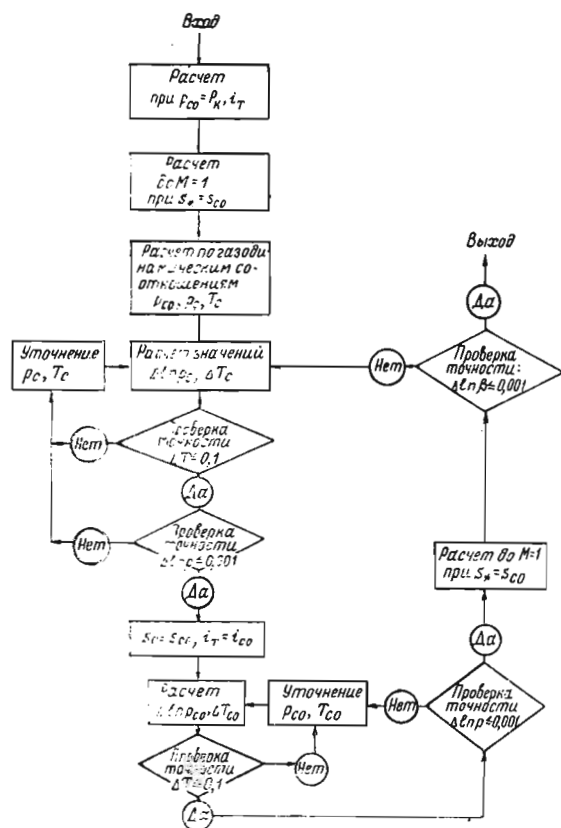
$$\delta\phi_2 = \ln \left[\frac{\rho_c \mu_c \beta \bar{F}_c}{R_0 T_c} \sqrt{2(i_r - i_c)} \right] - \ln p_{c0}. \quad (12.23)$$

Значения поправок для уточнения параметров торможения рассчитываются по следующим соотношениям:

$$\Delta \ln p_{\text{co}} = \frac{\mu_{\text{co}}}{R_0} \left(s_{\text{co}} - s_c - \frac{i_{\text{co}} - i_T}{T_{\text{co}}} \right), \quad (12.24)$$

$$\Delta T_{co} = \frac{(i_T - i_{co})}{c_{pco}} + \frac{p_{co}}{\rho_{co} c_{pco}} (\alpha_p T_{co} - 1) \Delta \ln p_{co}. \quad (12.25)$$

Итерационный процесс отыскания решения заканчивается при $\Delta \ln p \leq 10^{-2}$, $\Delta T \leq 10^{-1}$.



Фиг. 12.8. Блок-схема программы расчета горения в неизобарной камере сгорания

Общий расчет параметров горения при i_t , $p + \rho w^2 = \text{const}$ заканчивается определением следующих величин:

$$p_c, T_c, i_c, \mu_c, c_{pc}, x_c, a_c,$$

$$p_{co}, T_{co}, \mu_{co}, c_{pco}, \chi_{co}, a_{co},$$

$$i_*, p_*, T_*, \mu_*, c_{p*}, x_*, a_*.$$

Блок-схема программы показана на
фиг. 12.8.

7.2. Программы расчета процессов изоэнтروпийного расширения

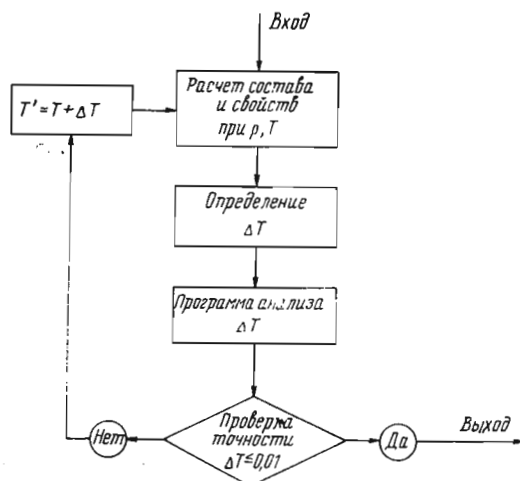
1. Расчет расширения при $s_c, p = \text{const}$

Алгоритм расчета, реализованный в программе, соответствует описанному в X главе Справочника. В качестве нулевого приближения для значений состава и температуры используются либо результаты расчета расширения до $M=1$, либо результаты предыдущего расчета расширения в сопле.

В принципе значение температуры в нулевом приближении может быть оценено по уравнению изоэнтропы

$$T_a^{(0)} = T_{co} \left(\frac{p_a}{p_{co}} \right)^{\frac{n-1}{n}},$$

однако при большой степени понижения давления газа в сопле рассчитанное таким образом значение температуры может значительно отличаться от того, которому соответствует начальный состав продуктов сгорания. Для сложных систем, в которых вероятно появление большого количества конденсированных веществ, это обстоятельство может явиться решающим в обеспечении надежной сходимости итерационного процесса отыскания состава.



Фиг. 12.9. Блок-схема программы расчета расширения при $s_c, p = \text{const}$

Поэтому в программе предусмотрено ограничение величины поправки к температуре ΔT , исключающее значительное изменение температуры при первых итерациях.

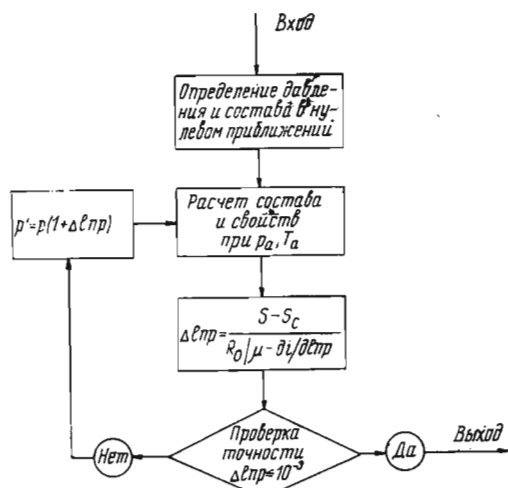
Итерационный процесс отыскания температуры заканчивается при $\Delta T \leq 10^{-2}$.

В результате расчета расширения в сопле определяются температура, состав и термодинамические свойства продуктов сгорания.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.9.

2. Расчет расширения при $s_c, T = \text{const}$

Программа расчета расширения в сопле при $s_c, T = \text{const}$ для большей надежности процесса отыскания решения построена следующим образом. Первоначально по уравнению изоэнтропы для заданного значения температуры определяется давление на выходе из сопла; средний показатель изоэнтропы расширения при этом берется по результатам расчета расширения до $M=1$. После этого производится расчет изоэнтропийного расширения до заданного давления. Полученный в результате этого состав используется в качестве начального приближения для расчета изоэнтропийного расширения до заданной температуры.



Фиг. 12.10. Блок-схема программы расчета расширения при $s_c, T = \text{const}$

Дальнейший процесс уточнения давления производится в соответствии с методом, изложенным в X главе Справочника, и заканчивается при выполнении неравенства $\Delta \ln p \leq 10^{-3}$.

В результате расчета данного варианта процесса расширения определяются давление, состав и термодинамические свойства продуктов сгорания.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.10.

3. Расчет расширения при $s_c, \bar{F}^0 = \text{const}$

В программе расчета расширения в сопле при $s_c, \bar{F}^0 = \text{const}$ реализован алгоритм, изложенный в главе X Справочника.

Исходными данными для расчета являются значения давления, температуры и состава продуктов сгорания, задаваемые в нулевом приближении. В качестве таковых, за исключением давления, принимаются либо результаты расчета расширения до $M=1$, либо результаты расчета для предыдущего значения $\bar{F}^0$. Давление в нулевом приближении определяется решением газодинамического уравнения, устанавливающего связь между относительной площадью сопла и степенью понижения давления:

$$\bar{F} = \frac{\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{n+1}{2(n-1)}} \sqrt{\frac{n-1}{2}} \left(\frac{p}{p_{co}}\right)^{-\frac{1}{n}}}{\sqrt{1 - \left(\frac{p}{p_{co}}\right)^{\frac{n-1}{n}}}}. \quad (12.26)$$

Это уравнение решается методом Ньютона с использованием первых трех членов разложения в ряд Тейлора. Учет трех членов разложения обеспечивает отыскание решения в окрестности критического сечения, где производная $\partial \bar{F} / \partial (p/p_{co})$ близка к нулю. Величина поправки $\Delta \ln \left(\frac{p}{p_{co}}\right)$, уточняющей заданное в нулевом приближении отношение p/p_{co} , определяется по формуле:

$$\Delta \ln \frac{p}{p_{co}} = \frac{-\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln (p/p_{co})}}{2 \frac{\partial^2 \ln \bar{F}}{[\partial \ln (p/p_{co})]^2}} \pm \frac{\sqrt{\left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln (p/p_{co})}\right)^2 - 4 \frac{\partial^2 \ln \bar{F}}{[\partial \ln (p/p_{co})]^2} (\ln \bar{F} - \ln \bar{F}^0)}}{2 \frac{\partial^2 \ln \bar{F}}{[\partial \ln (p/p_{co})]^2}}, \quad (12.27)$$

где положительное значение корня в формуле соответствует сверхзвуковому участку сопла, отрицательное — дозвуковому.

Дальнейший расчет расширения производится в соответствии с формулами (10.34) и (10.35) главы X.

Итерационный процесс отыскания решения заканчивается при

$$\Delta \ln p \leq 10^{-3},$$

$$\Delta T \leq 10^{-1}.$$

В результате расчета данного варианта расширения определяются давление, температура, состав и термодинамические свойства продуктов сгорания.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.11.

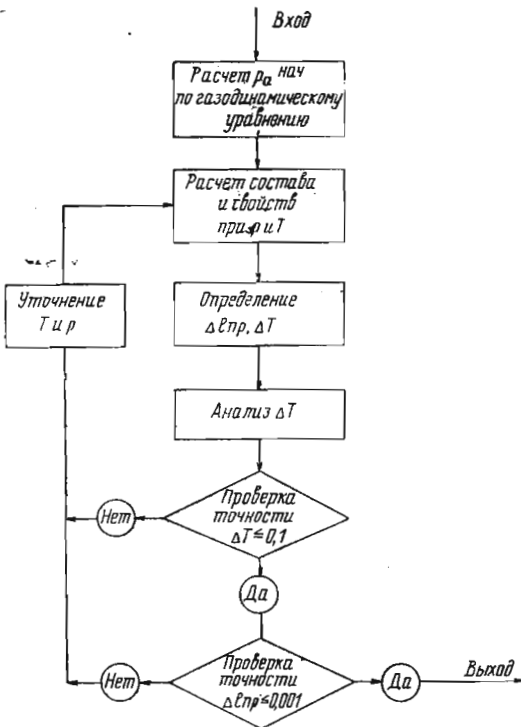
7.3. Программа анализа величины поправки ΔT

Программа анализа величины поправки ΔT является составной частью всех вариантов программ расчета процессов горения и расширения.

Программа предназначена для: а) ограничения поправки ΔT , если относительное изменение температуры $\Delta T/T$ больше некоторой задаваемой величины; б) определения границ $T_{\min}$ и $T_{\max}$, внутри которых находится искомая температура; в) проверки возможности решения при температурах фазовых переходов первого рода (скачковых температурах).

Исходными данными для программы являются величина ΔT и начальное значение границ $T_{\min}$, $T_{\max}$, которые определены либо на предыдущем этапе расчета, либо принимаются равными $T_{\min}=0$, $T_{\max}=T$ при первом обращении к программе.

Блок-схема программы показана на фиг. 12.12. Важным элементом этой программы является программа анализа решения при



Фиг. 12.11. Блок-схема программы расчета расширения при s_c , $F^0 = \text{const}$ (s_c , $M^0 = \text{const}$)

4. Расчет расширения при s_c , $M^0 = \text{const}$

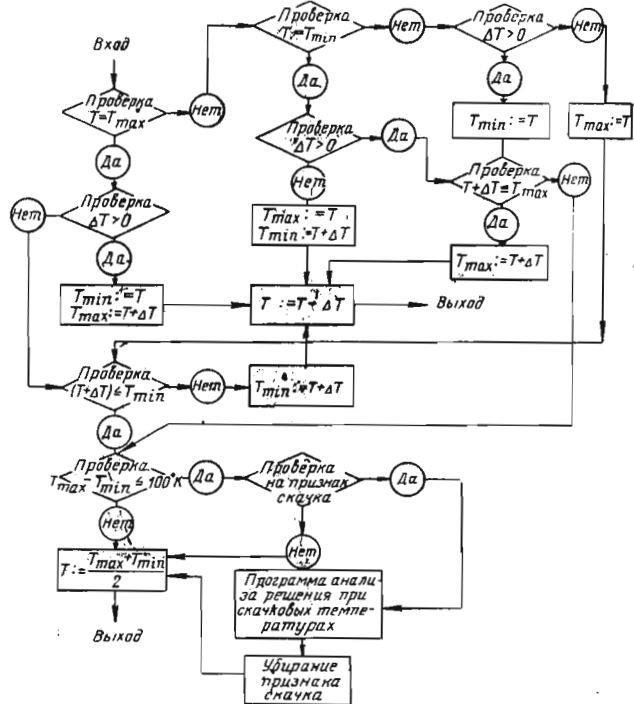
В программе расчета изоэнтропийного расширения при s_c , $M^0 = \text{const}$ реализован алгоритм, изложенный в главе X Справочника. Исходными данными для расчета являются задаваемые в нулевом приближении значения давления, температуры и состава продуктов сгорания. В качестве таковых, за исключением давления, принимаются либо результаты расчета расширения до $M=1$, либо результаты расчета для предыдущего значения M^0 . Давление в нулевом приближении определяется по газодинамическому соотношению (10.18). Значения поправок $\Delta \ln p$ и ΔT в ходе дальнейшего расчета определяются из решения системы уравнений (10.23)–(10.24). Итерационный процесс отыскания решения заканчивается при

$$\Delta \ln p \leq 10^{-3},$$

$$\Delta T \leq 10^{-1}.$$

В результате расчета этого варианта расширения определяются давление, температура, состав и термодинамические свойства продуктов сгорания.

Блок-схема программы идентична схеме, приведенной на фиг. 12.11.



Фиг. 12.12. Блок-схема программы анализа величины поправки ΔT

«скачковых» температурах (температуры фазовых переходов первого рода или полиморфных превращений).

Последняя программа осуществляет отбор соответствующих температур, проверяет для

каждой из них возможность решения при заданных условиях ($p, i = \text{const}$; $p, u = \text{const}$; $p, s = \text{const}$; $s, M = \text{const}$ и т. д.), если искомой температурой является $T_{\text{ск}}$, то определяет соотношение между жидкой и твердой фазами конденсированного вещества. В ходе работы программа корректирует границы T_{min} и T_{max} .

Уточнение параметров потока при фазовом превращении первого рода производится следующим образом. Запишем выражение для основных термодинамических функций при наличии твердой и жидкой фазы вещества в виде:

$$i = (1 - z) i_{\text{тв}} + z i_{\text{жидк}} - z_{\text{тв}} \Delta i_{\text{пл}} = i(T_{\text{ск}} + \delta) - z_{\text{тв}} \Delta i_{\text{пл}} \quad (12.28)$$

и, соответственно,

$$s = s(T_{\text{ск}} + \delta) - \frac{z_{\text{тв}} \Delta i_{\text{пл}}}{T_{\text{ск}}}, \quad (12.29)$$

где z — весовая доля конденсированного вещества, $z_{\text{тв}}$ — весовая доля вещества в твердом состоянии.

Обозначим $z_{\text{тв}} \Delta i_{\text{пл}}$ через $\bar{u}$, тогда

$$i = i(T_{\text{ск}} + \delta) - \bar{u}, \quad (12.30)$$

$$s = s(T_{\text{ск}} + \delta) - \frac{\bar{u}}{T_{\text{ск}}}, \quad (12.31)$$

где символ δ означает, что значения термодинамических функций берутся на правой границе.

Таким образом, при наличии фазового перехода термодинамические функции определены, если заданы давление и функция u , которая может меняться от 0 до $u_{\text{max}} = z \Delta i_{\text{пл}}$.

Значения поправок при уточнении неизвестных определяются по следующим соотношениям:

1. Расчет при $p_c, i_T = \text{const}$

$$\Delta u = i_T - i; \quad (12.32)$$

2. Расчет при $p_c, u_T = \text{const}$

$$\Delta u = i_T - i + \frac{R_0 T_{\text{ск}}}{\mu}; \quad (12.33)$$

3. Расчет при $s_c, p_a = \text{const}$

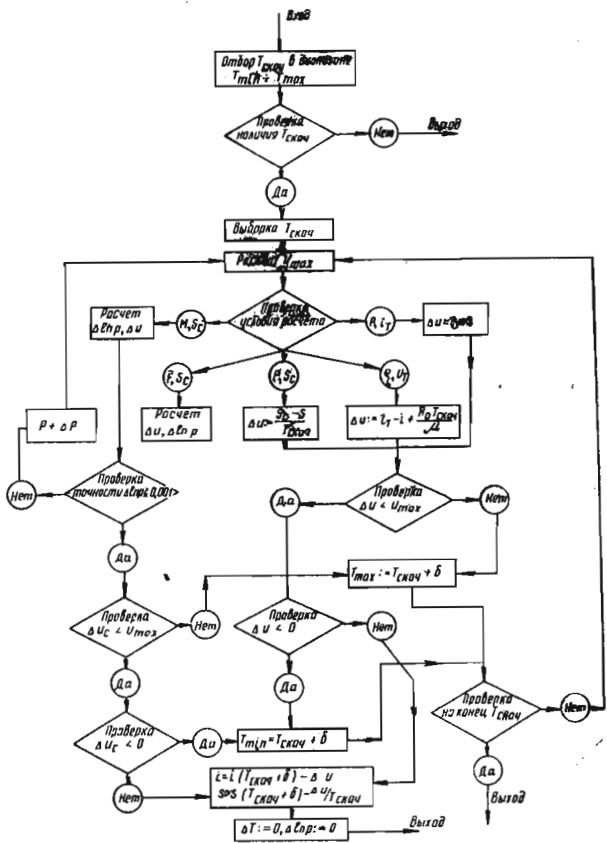
$$\Delta u = \frac{s_c - s}{T_{\text{ск}}}; \quad (12.34)$$

4. Расчет при $s_c, M^0 = \text{const}$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial \ln M_r}{\partial \ln p} \right)_T + \frac{1}{i_T - i} \left(\frac{\partial i}{\partial \ln p} \right)_T \right] \Delta \ln p - \frac{1}{i_T - i} \Delta u = \frac{(M^0)^2 - M^2}{M^2}; \quad (12.35)$$

$$\left[\frac{R_0}{\mu} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial \ln p} \right)_T \right] \Delta \ln p + \frac{1}{T} \Delta u = s - s_c; \quad (12.36)$$

5. Расчет при $s_c, \bar{F}^0 = \text{const}$



Фиг. 12.13. Блок-схема программы анализа решения при скачковых температурах

$$\left[\left(\frac{\partial \ln M_r}{\partial \ln p} \right)_T - \left(\frac{\partial i}{\partial \ln p} \right)_T \frac{1}{i_T - i} \right] \Delta \ln p + \frac{1}{2(i_T - i)} \Delta u = \ln \bar{F} - \ln \bar{F}^0, \quad (12.37)$$

$$\left[\frac{R_0}{\mu} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial i}{\partial \ln p} \right)_T \right] \Delta \ln p + \frac{1}{T} \Delta u = s - s_c. \quad (12.38)$$

Блок-схема программы анализа решения при скачковых температурах показана на фиг. 12.13.

§ 8. ПРОГРАММА ВЫВОДА НА ПЕЧАТАЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО

8.1. Программа обработки результатов расчета

Исходными данными для работы программы являются состав продуктов сгорания, заданный парциальными давлениями, и параметры рабочего тела: $i, s, p, T, \mu, c_p, c_p, x, a, \alpha_p \times T, \beta_T \times p$.

По программе осуществляется расчет термодинамических характеристик в критическом сечении или на выходе из сопла, расчет свойств переноса (обращением к соответству-

ющей программе) и расчет коэффициентов для экстраполяционных формул. Кроме того, определяются молярные (для газообразных веществ) и весовые (для конденсированных веществ) доли продуктов сгорания, суммарная весовая доля конденсированных веществ.

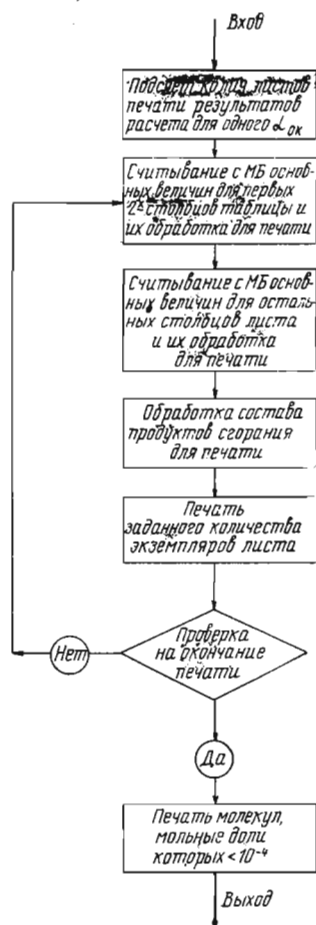
В зависимости от условий расчета все параметры записываются в системе МКСА или СИ.

Для последующей печати обработанные таким образом результаты расчета записываются на магнитный барабан (МБ) в том порядке, в каком они печатаются на алфавитно-цифровом печатающем устройстве ЭВМ.

Общая блок-схема программы обработки результатов показана на фиг. 12.14.

8.2. Программа выдачи на печать результатов расчета

Результаты расчета печатаются на алфавитно-цифровом печатающем устройстве в форме таблиц, пригодных для непосредственного



Фиг. 12.15. Блок-схема программы выдачи на печать результатов расчета

использования в работе и дальнейшего воспроизведения. При работе программы печати результаты расчета (основные величины и состав) вызываются с МБ в оперативную память машины, приводятся к виду с фиксированной запятой, округляются до 5-го десятичного знака. Условный восьмеричный код (формула) индивидуальных веществ при этом преобразуется в соответствующую химическую формулу. На одном листе принятого формата могут одновременно печататься результаты расчета горения, расширения до $M=1$ и заданного значения p_a (ϵ_a , $\bar{F}_a$, f_a , T_a , M_a). Минимальное число задаваемых значений параметров расширения равно 1, максимальное — 7. В случае расчета состава и термодинамических свойств при заданных p , T или p , T количество задаваемых значений $p(p)$ не должно превышать 9. Количество экземпляров таблиц задается в исходных данных на расчет. После окончания печати результатов расчета печатаются химические формулы молекул, молярные доли которых в ходе расчетов при всех значениях $\alpha_{ок}$ и $p(p)$ не превышали 10^{-4} .

Блок-схема программы показана на фиг. 12.15.

§ 9. ПРОГРАММА ОБЩЕГО УПРАВЛЕНИЯ

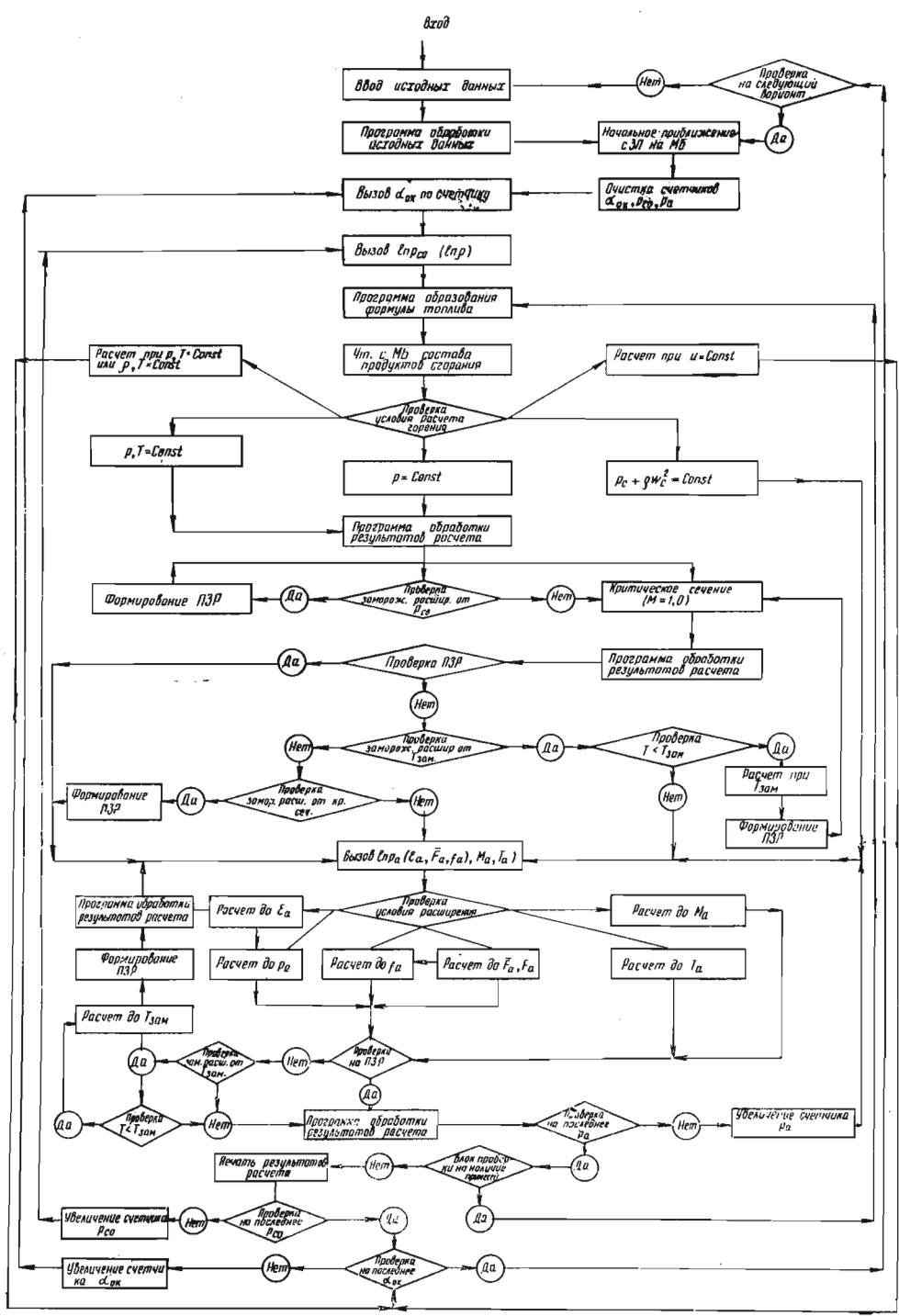
С помощью этой программы осуществляется общее управление решением всей задачи, начиная с ввода исходных данных и кончая вводом новых исходных данных. При этом обеспечивается расчет всех предусмотренных в общем описании программы вариантов. Вся информация о расчете того или иного варианта задана в коде расчета, по которому общее управление осуществляет логические операции.

Выборка текущих параметров ($\alpha_{ок}$, $p_{со}$, p_a) осуществляется с помощью специальных счетчиков (сч α , сч $p_{со}$, сч p_a), в которые в начале счета засылается нуль.

Для данного $\alpha_{ок}$ и $p_{со}$ ($p_{со}$) общее управление предусматривает расчет горения, расширения до $M=1$ и ряда заданных параметров на выходе из сопла (p_a , ϵ_a , $\bar{F}_a$, f_a , M_a , T_a) с записью результатов расчета на МБ. Если в исходных данных заданы примеси к компонентам топлива, то расчет при каждом $\alpha_{ок}$ и $p_{со}$ повторяется для определения коэффициентов в формулах экстраполяции по составу топлива. После этого результаты расчета выдаются на печатающем устройстве и счетчик давлений $p_{со}$ ($p_{со}$) переадресуется на следующее значение. После расчетов для всех давлений $p_{со}$ осуществляется переход на следующее значение $\alpha_{ок}$.

Блок-схема программы общего управления (ОУ) показана на фиг. 12.16. При этом приняты следующие условные обозначения:

СЧ—счетчик; КС—камера сгорания; ЧТ—чтение; ТЗ—температура замораживания; МБ—магнитный барабан; ПЗР—признак замороженного расширения.



Фиг. 12.16. Блок-схема программы общего управления

Часть III

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Глава XIII

ОПИСАНИЕ ТАБЛИЦ И ГРАФИКОВ

Применение методов и программ расчета, описанных во второй части Справочника, обеспечивает получение обширной информации о свойствах идеальных систем продуктов сгорания. Форма представления этих сведений, принятая в Справочнике, табличная и графическая.

В настоящей главе приводится описание таблиц и графиков, указания к пользованию ими, частично обсуждаются вопросы точности результатов. Показываются возможности получения дополнительной информации, не содержащейся в таблицах.

§ 1. ОПИСАНИЕ ТАБЛИЦ

Табличная форма представления результатов является в Справочнике основной. Вид таблиц, получаемых непосредственно с алфавитно-цифрового печатающего устройства ЭВМ БЭСМ-6, приведен на стр. 120.

В целях сокращения объема таблиц, в них приводится лишь информация, минимально необходимая для описания термодинамических свойств продуктов сгорания в заданном диапазоне изменения определяющих условий. Сведения, которые можно получить простыми дополнительными расчетами, в таблицах не приводятся.

1.1. Диапазон изменения параметров. Объем информации

Каждая таблица содержит сведения о продуктах сгорания данной топливной композиции при фиксированных значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$ и давления на входе в сопло $p_{со}$. При давлении $p_{со}$ охарактеризованы параметры процесса горения, параметры процесса равновесного расширения

представлены для серии значений степени расширения рабочего тела ϵ . Среди них обязательно присутствует критическая степень расширения ϵ_* и группа сверхкритических значений ϵ , выбираемых из ряда 5, 10, 20, 30, 50, 100, 200, 300, 500, 1000, 2000, 3000, 5000.

Значения давления $p_{со}$ для большинства топливных композиций, представленных в Справочнике, выбираются из ряда 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000, 10 000, 15 000, 25 000, 50 000 кН/м².

Приведенные ряды значений $p_{со}$ и ϵ определены с учетом требований практики и необходимости получения приемлемой точности при экстраполяции и интерполяции результатов расчета (эти вопросы специально обсуждаются в гл. XV).

В каждой таблице приводится до 7 значений ϵ из упомянутого выше ряда. Эти значения отбираются так, чтобы выполнялось условие

$$p_a = \frac{p_{со}}{\epsilon} \geq 1 \text{ кН/м}^2. \quad (13.1)$$

Общий объем информации для каждой топливной композиции может быть охарактеризован следующим образом:

количество таблиц

$$[\alpha_{ок}] \times [p_{со}],$$

где

$[\alpha_{ок}]$ — количество значений $\alpha_{ок}$,

$[p_{со}]$ — количество значений $p_{со}$;

количество «опорных» точек

$$[\alpha_{ок}] \times [p_{со}] \times ([\epsilon] + 2),$$

где $[\epsilon]$ — количество значений ϵ .

$$\alpha_{ок}=1,000 \quad k_1=3,062 \quad \rho_T=1,141 \quad i_T=7,853 \quad s=2,519$$

ОСНОВНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

ϵ	1,000	1,731	100,0	300,0	500,0	1000,	3000,	5000,	10000
ρ	100,0	57,78	1,000	,3333	,2000	,1000	,0333	,0200	,0100
T	3452,	3272,	2155,	1854,	1711,	1520,	1242,	1125,	980,7
μ	24,90	25,19	26,87	27,06	27,10	27,12	27,13	27,13	27,13
a, M	1145,	1,000	3,266	3,767	4,011	4,368	4,997	5,315	5,773
n	—	1,135	1,135	1,141	1,145	1,151	1,161	1,165	1,171
w	—	1106,	2864,	3092,	3181,	3288,	3426,	3479,	3543,
β, i_s^n	—	1722	3158	3341	3412	3497	3607	3649	3700
$\frac{F}{F}$	—	1,000	13,78	32,72	48,84	83,92	197,3	293,4	502,3
c_{pf}	,4573	,4549	,4318	,4202	,4134	,4029	,3843	,3753	,3630
c_p	1,202	1,178	,6533	,5012	,4548	,4159	,3855	,3756	,3630
η	1003,	966,1	715,2	641,1	604,7	554,0	474,9	439,5	393,1
λ_f	705,0	671,2	455,2	394,5	365,0	325,0	264,7	238,9	206,4
λ	2331,	2166,	756,9	487,4	411,2	336,8	264,8	239,0	206,5
κ	1,166	1,159	1,157	1,184	1,199	1,216	1,235	1,242	1,253
$\alpha_p T$	1,482	1,448	1,096	1,030	1,014	1,004	1,000	1,000	1,000
β_{Tp}	1,026	1,022	1,003	1,001	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
z	—	—	—	—	—	—	—	—	—

КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭКСТРАПОЛЯЦИОННЫХ ФОРМУЛ

A1, C1	32,02	—	5,392	4,055	3,508	2,898	2,184	1,923	1,618
A2, C2	,2411	—	,1993	,2133	,2198	,2277	,2375	,2414	,2461
B1, C3	—	9,405	59,08	44,18	38,59	32,21	24,42	21,51	18,11
B2, D1	—	,1779	—16,92	—23,91	—26,42	—28,38	—29,24	—29,38	—29,59
D2	—	—	,1162	,2150	,2597	,3046	,3455	,3604	,3815
D3	—	—	786,0	785,7	782,6	779,4	777,4	776,4	774,2
A4, C4	—964,0	—	—87,05	—100,0	—108,7	—122,5	—140,9	—147,8	—156,2
B4, D4	—	—43,86	—1,708	—11,15	—26,95	—76,03	—236,6	—368,2	—662,1
L4	—	—	—	—	—	—	—	—	—
A5, C5	—1742,	—	—39,27	—57,95	—74,24	—101,5	—133,6	—145,3	—159,1
B5, D5	—	—12,02	—4,166	—23,66	—60,29	—171,3	—491,5	—748,6	—1307,
L5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

РАВНОВЕСНЫЙ СОСТАВ

O	,0083	,0064	,0002	—	—	—	—	—	—
H	,0094	,0075	,0003	—	—	—	—	—	—
O ₂	,0354	,0329	,0065	,0019	,0009	,0002	—	—	—
H ₂	,0311	,0272	,0046	,0015	,0008	,0002	—	—	—
OH	,0474	,0400	,0037	,0008	,0003	—	—	—	—
HO ₂	,0002	,0001	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	,3483	,3617	,4337	,4413	,4430	,4441	,4444	,4444	,4444
N ₂	,2961	,3015	,3296	,3323	,3329	,3332	,3333	,3333	,3333
NO	,0197	,0161	,0013	,0003	,0001	—	—	—	—
CO	,0869	,0776	,0115	,0031	,0013	,0003	—	—	—
CO ₂	,1170	,1288	,2086	,2186	,2207	,2219	,2222	,2222	,2222

В Справочнике приняты две типовые сетки изменения определяющих параметров: «большая» («Б») и «малая» («М»). Их характеристики таковы:

Показатели Тип сетки	$\alpha_{ок}$	ρ_{co}	Кол-во таблиц	Количество «опорных» точек
Сетка «Б»	10—15	10	100—150	800—1200
Сетка «М»	6—10	5	30—50	300—500

1.2. Структура таблиц

Информацию, содержащуюся в таблице, можно разделить на несколько видов, каждый из которых занимает группу строк таблицы.

Сведения о топливе (первая строка)

$\alpha_{ок}$ — коэффициент избытка окислителя;
 k_1 — весовой коэффициент соотношения компонентов топлива, $\frac{\text{кг окислителя}}{\text{кг горючего}}$;

$\rho \cdot 10^{-3}$ — средняя плотность топлива, подсчитанная по формулам (1.15) или (1.18), $\text{кг}/\text{м}^3$;
 i_T — энтальпия топлива, $\text{кДж}/\text{кг}$;
 s — удельная весовая энтропия, $\text{кДж}/\text{кг град}$.

Основные величины

ϵ — степень расширения по давлению;
 p — давление, $\text{кН}/\text{м}^2$;
 T — температура, $^\circ\text{K}$;
 μ — средний молекулярный вес, $\text{кг}/\text{моль}$.

Общие характеристики процессов

a , М — скорость звука в равновесно реагирующей смеси (a), $\text{м}/\text{сек}$, для условий на входе в сопло; число Маха (М) для значений $\epsilon \geq \epsilon_*$;
 n — средний показатель изоэнтропы расширения в интервале от p_{co} до $p = p_{\text{co}}/\epsilon$;
 w — скорость потока, $\text{м}/\text{сек}$;
 β , I_s^n — удельный импульс давления в камере (расходный комплекс) β , $\text{м}/\text{сек}$, для значения $\epsilon = \epsilon_*$; удельный импульс в пустоте I_s^n , $\text{м}/\text{сек}$, для значений $\epsilon > \epsilon_*$;
 $\bar{F}$ — геометрическая степень расширения (относительная площадь).

Термодинамические и теплофизические свойства

c_{p_f} — удельная теплоемкость нереагирующей смеси при постоянном давлении, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг град}}$;
 c_p — удельная теплоемкость равновесно реагирующей смеси при постоянном давлении, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг град}}$;
 $\eta \cdot 10^7$ — коэффициент динамической вязкости газовой смеси, $\text{Н сек}/\text{м}^2$;
 λ_f — коэффициент теплопроводности нереагирующей газовой смеси, $\text{Вт}/\text{м град}$;
 λ — коэффициент теплопроводности равновесно реагирующей газовой смеси, $\text{Вт}/\text{м град}$;
 $\kappa = \frac{c_p}{c_v}$ — отношение равновесных удельных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме;
 $\alpha_p \times T$ — произведение изобарного коэффициента расширения на температуру;
 $\beta_T \times p$ — произведение изотермического коэффициента сжатия на давление;
 z — суммарная весовая доля веществ в конденсированном состоянии.

Коэффициенты экстраполяционных формул

$$\left. \begin{aligned} A_1 &= \left(\frac{\partial \ln T_{\text{co}}}{\partial \ln p_{\text{co}}} \right)_{i_T} \cdot 10^3 \\ A_2 &= \left(\frac{\partial \ln T_{\text{co}}}{\partial i} \right)_{p_{\text{co}}, e} \cdot 10^3 \\ A_4 &= \left(\frac{\partial T_{\text{co}}}{\partial g_1} \right)_{p_{\text{co}}} \\ A_5 &= \left(\frac{\partial T_{\text{co}}}{\partial g_2} \right)_{p_{\text{co}}} \end{aligned} \right\} \text{Частные производные температуры на входе в сопло } T_{\text{co}};$$

$$\left. \begin{aligned} B_1 &= \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial \ln p_{\text{co}}} \right)_{i_T, e_*} \cdot 10^3 \\ B_2 &= \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial i} \right)_{p_{\text{co}}, e_*} \cdot 10^3 \\ B_4 &= \left(\frac{\partial \beta}{\partial g_1} \right)_{p_{\text{co}}} \\ B_5 &= \left(\frac{\partial \beta}{\partial g_2} \right)_{p_{\text{co}}} \end{aligned} \right\} \text{Частные производные комплекса параметров (расходного комплекса) } \beta;$$

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= \left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial \ln p_{\text{co}}} \right)_{i_T, e} \cdot 10^3 \\ C_2 &= \left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial i} \right)_{p_{\text{co}}, e} \cdot 10^3 \\ C_3 &= \left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial \ln \epsilon} \right)_{p_{\text{co}}, i_T} \cdot 10^3 \\ C_4 &= \left(\frac{\partial I_s^n}{\partial g_1} \right)_{p_{\text{co}}, e} \\ C_5 &= \left(\frac{\partial I_s^n}{\partial g_2} \right)_{p_{\text{co}}, e} \end{aligned} \right\} \text{Частные производные удельного импульса в пустоте } I_s^n;$$

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln p_{\text{co}}} \right)_{i_T, e} \cdot 10^3 \\ D_2 &= \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial i} \right)_{p_{\text{co}}, e} \cdot 10^3 \\ D_3 &= \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln \epsilon} \right)_{i_T, p_{\text{co}}} \cdot 10^3 \\ D_4 &= \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial g_1} \right)_{p_{\text{co}}, e} \\ D_5 &= \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial g_2} \right)_{p_{\text{co}}, e} \end{aligned} \right\} \text{Частные производные относительной площади } \bar{F};$$

$$\left. \begin{aligned} L_4 &= \left(\frac{\partial z}{\partial g_1} \right)_{p_{\text{co}}, e} \\ L_5 &= \left(\frac{\partial z}{\partial g_2} \right)_{p_{\text{co}}, e} \end{aligned} \right\} \text{Частные производные суммарной доли веществ в конденсированном состоянии.}$$

Равновесный состав

x_q — мольные доли газообразных индивидуальных веществ (обозначены символами химических соединений); z_q — весовые доли индивидуальных веществ в конденсированном состоянии.

обозначены символами химических соединений со знаком *);

Первый слева столбец таблицы содержит обозначения приводимых величин, последующие соответствуют характерным давлениям в тракте горения и расширения, а именно: второй—вход в сопло (давление торможения p_{co}), третий—критическое сечение (давление $p_* = p_{co}/\epsilon_*$), четвертый и последующие—давления, отвечающие текущим степеням расширения $p = p_{co}/\epsilon$.

Для более компактного представления результатов расчета в некоторых строках таблицы приводятся две величины, смысл которых определяется значением ϵ . Например, обозначение A_1, C_1 означает:

A_1 —производная температуры T_{co} , величина производной приводится в столбце для условий на входе в сопло; C_1 —производная удельного импульса I_s^n , величина производной приводится в столбце для заданного значения ϵ .

§ 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ В «ОПОРНЫХ» ТОЧКАХ

Сведения, полученные детальным расчетом в «опорных» точках и представленные в таблицах, могут быть расширены и дополнены путем несложных пересчетов.

2.1. Общие величины

Наличие в таблицах величин удельной весовой энтальпии i , удельной весовой энтропии s и среднего молекулярного веса μ позволяет получить мольные величины I и S :

$$I = i \cdot \mu, \quad (13.2)$$

$$S = s \cdot \mu. \quad (13.3)$$

С помощью обычных термодинамических соотношений от $I(i)$ и $S(s)$ можно перейти к другим характерным параметрам, например, для одного моля смеси:

внутренняя энергия

$$U = I - pv, \quad (13.4)$$

термодинамический потенциал

$$G = I - TS, \quad (13.5)$$

свободная энергия

$$F = U - TS. \quad (13.6)$$

При необходимости можно определить газовую постоянную смеси:

$$R = \frac{R_0}{\mu}. \quad (13.7)$$

В случае гетерогенной смеси продуктов сгорания, для которой в таблице приводится значение среднего молекулярного веса μ и суммарной весовой доли конденсированных про-

дуктов z , можно получить величину молекулярного веса газовой фазы μ_z :

$$\mu_z = (1 - z) \mu. \quad (13.8)$$

Соответствующая газовая постоянная равна:

$$R_z = \frac{R_0}{\mu_z}. \quad (13.9)$$

Во всех случаях с помощью уравнения состояния может быть определен удельный объем смеси:

$$v = \frac{R_0 T}{\mu p} \quad (13.10)$$

или ее плотность

$$\rho = \frac{1}{v}. \quad (13.11)$$

2.2. Термодинамические свойства

По представленным в таблицах величинам легко можно дополнительно получить следующие термодинамические характеристики.

Удельная теплоемкость нереагирующей смеси при постоянном объеме

$$c_{vf} = c_{pf} - \frac{R_0}{\mu}. \quad (13.12)$$

Отношение удельных теплоемкостей для нереагирующей смеси

$$\kappa_f = \frac{c_{pf}}{c_{vf}}. \quad (13.13)$$

Скорость звука в нереагирующей смеси

$$a_f = \sqrt{\kappa_f \frac{R_0}{\mu} T}. \quad (13.14)$$

Удельная теплоемкость равновесно реагирующей смеси при постоянном объеме

$$c_v = \frac{c_p}{\kappa}. \quad (13.15)$$

Наличие в таблицах параметров состояния смеси (p, T, v), ее теплоемкостей (c_p, c_v) и термических коэффициентов (α_p, β_T) позволяет с помощью таблицы термодинамических соотношений 7.1 определить практически любые дифференциальные свойства системы, т. е. предсказать ее поведение в самых различных условиях.

2.3. Частные производные

В таблицах приведены наиболее употребительные частные производные. Они составляют необходимую основу для определения частных производных другого вида. Для этой цели следует использовать соотношения таблиц 11.1 и 11.2.

В качестве примера в таблице 13.1 даны коэффициенты экстраполяционных формул

Таблица 13.1

Коэффициенты экстраполяционных формул

Параметр	Независимые переменные						
	$\ln p_{co}$	i_T	$\ln \epsilon_a$	$\ln p_a$	$\ln \bar{F}_a$	g_T	$g_{ок}$
T_{co}	A_1	A_2	—	—	—	A_4	A_5
β	B_1	B_2	—	—	—	B_4	B_5
I_s^n	C_1	C_2	C_3	—	—	C_4	C_5
	Табл. 11.2	C_2	—	$-C_3$	—	—	—
	$C_1 - C_3 \frac{D_1}{D_3}$	$C_2 - C_3 \frac{D_2}{D_3}$	—	—	$\frac{C_3}{D_3}$	—	—
$\bar{F}$	D_1	D_2	D_3	—	—	D_4	D_5
	Табл. 11.2	D_2	—	$-D_3$	—	—	—
	0	0	—	—	1	—	—
z	—	—	—	—	—	L_4	L_5

для экстраполяции по основным независимым переменным. Для каждой функции нескольких переменных, например, $\varphi(x, y, z)$ в каждой строке таблицы приведены производные вида:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{y,z}, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)_{x,z}, \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)_{y,x},$$

где

$$x = \ln p_{co}, y = i_T, z = \ln \epsilon, \ln p_a, \ln \bar{F}, \dots \varphi = \ln T_{co}, \ln \beta, \ln I_s^n, \ln \bar{F}.$$

Каждая строка таблицы соответствует различным сочетаниям независимых переменных x, y и z .

2.4. Общие характеристики процессов

С помощью основных величин, приводимых в таблицах, можно получить еще ряд важных характеристик. Например, кроме значения удельного импульса в пустоте I_s^n , можно легко определить:

удельный импульс на произвольной высоте H (атмосферное давление p_H)

$$I_s = I_s^n - f_a p_H, \quad (13.16)$$

где

$$f_a = f_* \bar{F}_a = \beta \bar{F}_a / p_{co},$$

удельный импульс на земле (стандартное атмосферное давление p_0)

$$I_s^3 = I_s^n - f_a p_0, \quad (13.17)$$

удельный импульс в режиме равенства давления на выходе из сопла и в окружающей среде ($p_a = p_H$)

$$I_s^p = w_a. \quad (13.18)$$

На всех характерных режимах можно определить значения тягового комплекса (коэффициента тяги), равного

$$K_P = \frac{I_s}{\beta}. \quad (13.19)$$

2.5. Параметры замороженного расширения и расширения с замораживанием

В таблицах представлены параметры полностью равновесного расширения. В некоторых случаях их желательно дополнить характеристиками химически замороженного процесса. Это можно сделать, используя § 2 гл. X. Принимая в качестве исходных параметров параметры, приведенные в таблицах для некоторых начальных условий, и полагая неизменным состав смеси, легко рассчитать замороженное расширение до любых заданных конечных условий.

Если принимается, что замораживание начинается в некотором сечении сопла, до которого процесс расширения осуществлялся равновесно, то итоговые характеристики будут характеристиками комбинированного расширения (т. е. процесса расширения с внезапным замораживанием).

§ 3. ПОЛУЧЕНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ В ПРОИЗВОЛЬНЫХ ТОЧКАХ

3.1. Применение методов экстраполяции и интерполяции

В главе XI были приведены методы экстраполяции и интерполяции для определения основных термодинамических характеристик внутри или вне поля «опорных» точек. Приведем примеры практического применения этих методов с использованием табличных данных для наиболее употребительных термодинамических характеристик.

Экстраполяция по определяющим параметрам $i_T, p_{co}, \epsilon(p_a, \bar{F}_a)$

Температура на входе в сопло T_{co} :

$$\ln T_{co} = \ln T_{co}^{(0)} + A_1 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_{co} + A_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T. \quad (13.20)$$

Удельный импульс давления в камере β :

$$\ln \beta = \ln \beta^{(0)} + B_1 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_{co} + B_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T. \quad (13.21)$$

Удельный импульс в пустоте I_s^n , относительная $\bar{F}$ и удельная f площадь (независимые переменные i_T , p_{co} , ϵ):

$$\ln I_s^n = \ln I_s^{n(0)} + C_1 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_{co} + C_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T + C_3 \cdot 10^{-3} \ln \epsilon, \quad (13.22)$$

$$\ln \bar{F} = \ln \bar{F}^{(0)} + D_1 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_{co} + D_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T + D_3 \cdot 10^{-3} \ln \epsilon, \quad (13.23)$$

$$\ln f = \ln f^{(0)} + [(D_1 + B_1) \cdot 10^{-3} - 1] \Delta \ln p_{co} + (D_2 + B_2) \cdot 10^{-3} \Delta i_T + D_3 \cdot 10^{-3} \ln \epsilon. \quad (13.24)$$

Удельный импульс в пустоте I_s^n и удельная площадь f (независимые переменные i_T , p_{co} , $\bar{F}$):

$$\ln I_s^n = \ln I_s^{n(0)} + \left(C_1 - C_3 \frac{D_1}{D_2} \right) \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_{co} + \left(C_2 - C_3 \frac{D_2}{D_1} \right) \cdot 10^{-3} \Delta i_T + \frac{C_3}{D_1} \Delta \ln \bar{F}, \quad (13.25)$$

$$\ln f = \ln f^{(0)} + (B_1 \cdot 10^{-3} - 1) \Delta \ln p_{co} + B_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T + \Delta \ln \bar{F}. \quad (13.26)$$

Удельный импульс в пустоте I_s^n , относительная $\bar{F}$ и удельная площадь f (независимые переменные i_T , p_{co} , p_a):

$$\ln I_s^n = \ln I_s^{n(0)} + \bar{C}_1 \Delta \ln p_{co} + C_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T - C_3 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_a, \quad (13.27)$$

$$\ln \bar{F} = \ln \bar{F}^{(0)} + \bar{D}_1 \Delta \ln p_{co} + D_2 \cdot 10^{-3} \Delta i_T - D_3 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_a, \quad (13.28)$$

$$\ln f = \ln f^{(0)} + \bar{E}_1 \Delta \ln p_{co} + (D_2 + B_2) \cdot 10^{-3} \Delta i_T - D_3 \cdot 10^{-3} \Delta \ln p_a, \quad (13.29)$$

где коэффициенты $\bar{C}_1$, $\bar{D}_1$ и $\bar{E}_1$ определяются по формулам таблиц 11.1 и 11.2:

$$\bar{E}_1 = -\frac{R_0 T}{w^2 \mu_{co}} - \frac{\alpha_p T R_0}{c_p \mu_{co}}, \quad (13.30)$$

$$\bar{D}_1 = \bar{E}_1 + \frac{R_0 T_*}{w_*^2 \mu_{co}} + \frac{\alpha_p T_* R_0}{c_p \mu_{co}}, \quad (13.31)$$

$$\bar{C}_1 = \frac{1}{I_s^{n(0)}} \left[w \frac{R_0 T}{w^2 \mu_{co}} + p f \bar{D}_1 \right]. \quad (13.32)$$

Интерполяция по определяющим параметрам i_T , p_{co} , ϵ (p_a , $\bar{F}_a$)

Для интерполяции с помощью табличных данных могут быть использованы значения функций и их производных в опорных точках

(1) и (2). Табличные данные позволяют определить коэффициенты интерполяционного полинома вида:

$$y = a_0 + a_1 \bar{x} + a_2 \bar{x}^2 + a_3 \bar{x}^3, \quad (13.33)$$

где

$$\bar{x} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}, \quad \frac{dy}{d\bar{x}} = \frac{dy}{dx} (x_2 - x_1). \quad (13.34)$$

Как видно, диапазон изменения аргумента $\bar{x}$ составляет $0 \leq \bar{x} \leq 1$, что позволяет определить коэффициенты полинома следующим образом:

$$a_0 = y_1, \quad (13.35)$$

$$a_1 = (x_2 - x_1) \left(\frac{dy}{dx} \right)_1, \quad (13.36)$$

$$a_2 = 3(y_2 - y_1) - \left[2 \left(\frac{dy}{dx} \right)_1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)_2 \right] (x_2 - x_1), \quad (13.37)$$

$$a_3 = 2(y_1 - y_2) + \left[\left(\frac{dy}{dx} \right)_1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)_2 \right] (x_2 - x_1). \quad (13.38)$$

В качестве независимой переменной $\bar{x}$ могут быть выбраны: i_T , $\ln p_{co}$, $\ln \epsilon$, $\ln p_a$, $\ln \bar{F}_a$; в качестве интерполируемой функции — любая табличная величина, для которой в таблицах Справочника приведены производные $\frac{dy}{dx}$, либо эти производные можно вычислить по данным таблиц 11.1 и 11.2.

Например, для интерполяции удельного импульса в пустоте по $\ln \epsilon$ (независимые переменные p_{co} , i_T , ϵ) коэффициенты полинома (13.33) определяются по формулам:

$$a_0 = \ln I_{s,1}^n, \quad a_1 = C_{3,1} \cdot 10^{-3} (\ln \epsilon_2 - \ln \epsilon_1),$$

$$a_2 = 3 (\ln I_{s,2}^n - \ln I_{s,1}^n) -$$

$$- [2C_{3,1} \cdot 10^{-3} - C_{3,2} \cdot 10^{-3}] (\ln \epsilon_2 - \ln \epsilon_1),$$

$$a_3 = 2 (\ln I_{s,1}^n - \ln I_{s,2}^n) +$$

$$+ 10^{-3} (C_{3,1} + C_{3,2}) (\ln \epsilon_2 - \ln \epsilon_1).$$

Интерполяция (экстраполяция) по составу компонентов топлива

Приводимые в таблицах Справочника величины производных основных характеристик продуктов сгорания по составу компонентов топлива позволяют сделать оценку влияния на эти характеристики изменения состава компонентов топлива.

В таблицах приведены величины производных в зависимости от изменения содержания только двух индивидуальных веществ («примесей») в компонентах топлива (две примеси только в горючем или только в окислителе, одна примесь в горючем и одна примесь в окислителе).

Расчетные формулы имеют следующий вид: температура на входе в сопло T_{co}

$$T_{co} = T_{co}^{(0)} + A_4 \Delta g_1 + A_5 \Delta g_2, \quad (13.39)$$

удельный импульс давления в камере

$$\beta = \beta^{(0)} + B_4 \Delta g_1 + B_5 \Delta g_2, \quad (13.40)$$

удельный импульс в пустоте ($i_t, p_{co}, \varepsilon = \text{const}$)

$$I_t^n = I_t^{n(0)} + C_4 \Delta g_1 + C_5 \Delta g_2, \quad (13.41)$$

относительная площадь ($i_t, p_{co}, \varepsilon = \text{const}$)

$$\bar{F} = \bar{F}^{(0)} + D_4 \Delta g_1 + D_5 \Delta g_2, \quad (13.42)$$

удельная площадь

$$f = f^{(0)} + \left(\frac{\bar{F}}{p_{co}} B_4 + f_* D_4 \right) \Delta g_1 + \left(\frac{\bar{F}}{p_{co}} B_5 + f_* D_5 \right) \Delta g_2, \quad (13.43)$$

суммарная весовая доля конденсированных продуктов (производные даны для условий на входе в сопло, $\varepsilon = \varepsilon_*$ и табличных значений ε)

$$z = z^{(0)} + L_4 \Delta g_1 + L_5 \Delta g_2. \quad (13.44)$$

В формулах (13.39)–(13.44) Δg_1 и Δg_2 — изменение содержания весовых долей веществ (1) и (2) в компонентах топлива, верхний индекс «нуль» относится к исходной табличной величине. В соответствующих выпусках Справочника оговаривается, к каким веществам и к какому компоненту (компонентам) топлива относятся величины производных $C_4, C_5, D_4, D_5, L_4, L_5$.

При одновременном изменении состава компонентов топлива и определяющих параметров $i_t, p_{co}, \varepsilon(p_a, \bar{F})$ производится последовательная экстраполяция по формулам (13.20)–(13.29) и (13.39) и (13.44). При этом следует иметь в виду, что производные $C_4, C_5, D_4, D_5, L_4, L_5$ определены с учетом изменения энтальпии топлива при изменении состава компонентов.

3.2. Применение газодинамических соотношений

Приближенное определение параметров расширения при условиях, не представленных в таблицах, можно произвести с помощью специальных приближенных методов [711, 717–719, 737], либо с помощью газодинамических соотношений.

В газодинамических соотношениях используется среднее значение показателя изоэнтропы n , извлекаемого по формуле (10.54) из уравнения (10.53). При определении параметров в дозвуковой части сопла целесообразно использовать значение n , рассчитанное по перепаду давлений p_{co}/p_* , при определении

параметров в сверхзвуковой части — по перепаду p_{co}/p_a .

Скорость потока в сечении с заданным давлением p можно определить по формуле

$$w = \sqrt{2 \frac{n}{n-1} R_{co} T_{co} \left[1 - \left(\frac{p}{p_{co}} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] \frac{M}{\text{сек}}}, \quad (13.45)$$

если

R_{co} в Дж/кг град.

Для критического перепада давлений справедливы следующие соотношения:

$$\frac{R_* T_*}{R_{co} T_{co}} = \frac{2}{n+1}, \quad (13.46)$$

$$\frac{p_*}{p_{co}} = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{\frac{n}{n-1}}, \quad (13.47)$$

$$w_* = \sqrt{\frac{2n}{n+1} R_{co} T_{co}}. \quad (13.48)$$

Если для интересующего сечения задано не давление p , а геометрическая степень расширения $\bar{F}$, то следует воспользоваться стандартными (табулированными) газодинамическими функциями приведенной скорости λ [1]:

$$q(\lambda) = \frac{1}{\bar{F}} = \left(\frac{n+1}{2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \left(1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2 \right)^{\frac{1}{n-1}} \lambda, \quad (13.49)$$

$$\pi(\lambda) = \frac{p}{p_{co}} = \left(1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2 \right)^{\frac{n}{n-1}}, \quad (13.50)$$

$$\tau(\lambda) = \frac{T}{T_{co}} = 1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2, \quad (13.51)$$

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{\rho}{\rho_{co}} = \left(1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2 \right)^{\frac{1}{n-1}}. \quad (13.52)$$

По заданному значению $\bar{F}$ определяется величина $q(\lambda)$. При известном значении n это позволяет по таблицам функций определить приведенную скорость λ и соответствующее ей значение $\pi(\lambda)$. После этого для определения скорости в заданном сечении можно применять формулу (13.45).

Применение остальных газодинамических функций позволяет определить другие параметры потока. С помощью общеизвестной формулы можно перейти от приведенной скорости к числу M :

$$M^2 = \frac{\frac{2}{n+1} \lambda^2}{1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2}. \quad (13.53)$$

Возможно также получить другие полезные выражения, характеризующие процесс расширения.

Таблица 13.2

Секундный расход газа через сопло можно записать так:

$$G = F_* \cdot w_* \cdot \rho_*$$

Применяя формулы (13.46)–(13.48), получим

$$G = A(n) \frac{\rho_{co} F_*}{\sqrt{R_{co} T_{co}}}, \quad (13.54)$$

где

$$A(n) = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{\frac{n+1}{2(n-1)}} \sqrt{n}. \quad (13.55)$$

Удельную площадь сечений сопла можно определить с помощью обычных соотношений. В результате получим

$$f_* = \frac{\sqrt{R_{co} T_{co}}}{A(n) \rho_{co}}, \quad (13.56)$$

$$f = \frac{f_*}{q(\lambda)}. \quad (13.57)$$

Располагая значениями величин w_a , p_a , f_a , f_* по общеизвестным формулам можно вычислить, удельные импульсы I_s и расходный комплекс β . Эти величины записываются так:

$$\beta = \rho_{co} \cdot f_* = \frac{\sqrt{R_{co} T_{co}}}{A(n)}, \quad (13.58)$$

$$I_s = \sqrt{\frac{2(n+1)}{n} R_{co} T_{co}} \cdot z(\lambda_a), \quad (13.59)$$

где

$$z(\lambda_a) = \frac{G w_a + p_a F_a}{G w_* + p_* F_*} = \frac{1}{2} \left(\lambda_a + \frac{1}{\lambda_a} \right). \quad (13.60)$$

Представляет интерес оценить степень приближенности результатов, получаемых с помощью газодинамических соотношений. В таблицах 13.2–13.7 приведены величины отклонений основных параметров потока в тракте расширения для ряда химических топлив при $p_{co} = 10,0$ МН/м². Они получены путем сравнения значений, определенных точным расчетом, и расчетом с помощью газодинамических соотношений.

Для каждого значения ε в таблицах даны величины отклонений в процентах термодинамических характеристик для двух значений n :

n_1 — соответствует минимальной степени расширения ε_{min} (верхнее значение в таблицах при заданном ε),

n_2 — максимальной степени расширения ε_{max} .

Исходные данные, принятые при расчете табличных данных, следующие:

таблица 13.2 — топливо O_2 + керосин, $\alpha_{ок} = 0,7$

$\varepsilon_{min} = 100$, $\varepsilon_{max} = 2000$; $n_1 = 1,170$, $n_2 = 1,187$;

таблица 13.3 — топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок} = 0,9$, $\varepsilon_{min} = 100$, $\varepsilon_{max} = 2000$; $n_1 = 1,156$,

ε	δT_a	δw_a	δI_s^n	$\delta \bar{F}$
100	—4,9 —10,2	—1,0 —2,3	—0,9 —2,3	—1,3 —2,4
200	—2,9 —9,1	—0,9 —2,3	—0,6 —2,3	3,2 —1,3
500	—0,03 —7,4	—0,6 —2,2	—0,3 —2,2	6,0 0,5
1000	2,3 —6,1	—0,4 —2,2	—0,1 —2,0	8,3 1,9
2000	4,4 —5,0	—0,2 —2,1	0,1 —1,9	10,2 2,9

Таблица 13.3

ε	δT_a	δw_a	δI_s^n	$\delta \bar{F}$
100	—5,6 —13,5	—1,0 —3,0	—0,9 —3,1	1,1 —5,0
200	—3,1 —12,4	—0,9 —3,1	—0,6 —3,1	4,0 —3,3
500	1,2 —10,2	—0,6 —3,0	—0,2 —3,0	8,3 —0,8
1000	5,0 —7,9	—0,3 —3,0	0,2 —2,8	11,9 1,4
2000	9,1 —5,6	0,1 —2,8	0,6 —2,7	15,4 3,5

$n_2 = 1,182$;

таблица 13.4 — топливо $F_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,8$,
 $\varepsilon_{min} = 100$, $\varepsilon_{max} = 2000$; $n_1 = 1,187$, $n_2 = 1,232$

Таблица 13.4

ε	δT_a	δw_a	δI_s^n	$\delta \bar{F}$
100	—10,4 —22,4	—0,8 —3,8	—0,6 —4,2	0,9 —9,4
200	—7,9 —21,9	—0,6 —4,0	—0,4 —4,3	4,2 —8,1
500	—1,6 —18,9	—0,3 —4,3	0,2 —4,2	11,1 —4,3
1000	4,8 —15,5	0,1 —4,1	0,7 —4,0	17,9 —0,2
2000	12,5 —11,2	0,5 —4,0	1,2 —3,8	26,1 4,7

таблица 13.5—топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок}=0,8$, $\epsilon_{min}=100$, $\epsilon_{max}=2000$; $n_1=1,156$, $n_2=1,183$;
таблица 13.6—топливо 98% $H_2O_2 + B_5H_9$, $\alpha_{ок}=0,6$, $\epsilon_{min}=200$, $\epsilon_{max}=2000$, $n_1=1,145$, $n_2=1,130$.

Т а б л и ц а 13.5

ϵ	δT_a	δw_a	δI_s^n	$\delta \bar{F}$
100	-5,3 -13,6	-1,0 -2,9	-0,8 -3,2	1,0 -5,3
200	-3,0 -12,7	-0,8 -3,0	-0,6 -3,2	3,4 -4,2
500	1,2 -10,5	0,5 -3,1	-0,2 -3,0	7,6 -1,8
1000	5,2 -8,3	-0,2 -3,0	0,2 -2,9	11,5 0,6
2000	10,0 -5,4	0,1 -2,9	0,6 -2,7	16,2 3,7

Т а б л и ц а 13.6

ϵ	δT_a	δw_a	δI_s^n	$\delta \bar{F}$
200	-6,2 -0,2	-3,9 -2,6	-3,9 -2,3	0,3 5,6
1000	-14,2 -7,0	-4,0 -2,3	-4,2 -2,3	-4,8 1,7
2000	-18,1 -10,6	-4,2 -2,4	-4,4 -2,4	-7,6 -0,6

Для таблицы 13.7 n_1 соответствует значению $\epsilon = \epsilon_*$, n_2 — значению $\epsilon = 100$, величины коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$ такие же, как и в таблицах 13.2—13.6.

Т а б л и ц а 13.7

Топливо	n_1	n_2	$\delta\beta(n_1)$	$\delta\beta(n_2)$
$F_2 + H_2$	1,173	1,187	-0,03	-0,5
$O_2 + H_2$	1,137	1,156	-0,02	-0,6
$O_2 + \text{керосин}$	1,146	1,170	-0,01	-0,7
$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$	1,138	1,156	-0,04	-0,6
98% $H_2O_2 + B_5H_9$	1,133	1,145	-3,5	-3,9

Как видно, отклонения от точных значений, особенно для температуры на выходе из сопла T_a , иногда являются существенными. Тем не менее, во многих случаях использование газодинамических соотношений обеспечивает получение приближенных результатов, приемлемых по точности на стадии предварительного поиска и анализа.

Сопоставление табличных данных с результатами расчетов по формулам экстраполяции (или интерполяции) показывает, что последние по точности превосходят газодинамические соотношения.

§ 4. ВОЗМОЖНОСТЬ АППРОКСИМАЦИИ ТАБЛИЧНЫХ ДАННЫХ

Для решения некоторых задач в области ракетной техники, например, оптимизации параметров двигателя, установления связи между параметрами двигателя и летательного аппарата, часто возникает необходимость в компактном представлении табличных данных основных термодинамических характеристик: комплекса β , удельного импульса в пустоте I_s^n , относительной площади $\bar{F}_a$. Приводимые в таблицах Справочника значения этих величин и их производных в опорных точках позволяют эффективно решить эту задачу.

Решение задачи основано на представлении табличных данных для функций (при $i_T = \text{const}$, $\alpha_{ок} = \text{const}$)

$$\begin{aligned} \ln \beta &= \varphi_1(\ln p_{co}), \\ \ln I_s^n &= \varphi_2(\ln p_{co}), \quad \epsilon = \text{const}, \\ \ln I_s^n &= \varphi_3(\ln \epsilon), \quad p_{co} = \text{const}, \\ \ln \bar{F}_a &= \varphi_4(\ln p_{co}), \quad \epsilon = \text{const}, \\ \ln \bar{F}_a &= \varphi_5(\ln \epsilon), \quad p_{co} = \text{const} \end{aligned} \quad (13.61)$$

степенными полиномами вида (13.33)

$$y = a_0 + a_1 \bar{x} + a_2 \bar{x}^2 + a_3 \bar{x}^3.$$

Для приведенных выше функций коэффициенты аппроксимирующих полиномов вычисляются по формулам (13.35)—(13.38). Их значения приведены в таблице 13.8. Номера опорных точек (1 или 2) обозначены соответствующими индексами.

Как видно, аппроксимация функции степенными полиномами по $\ln p_{co}$ позволяет получить для ряда выбранных значений p_{co} величины I_s^n , $\bar{F}_a$ (при фиксированных значениях степеней расширения ϵ) и величину β . При фиксированных значениях p_{co} аппроксимация полиномами по $\ln \epsilon$ позволяет получить величины I_s^n , $\bar{F}_a$ для ряда значений ϵ .

В практических расчетах можно ограничиться двумя значениями величин давления p_{co} ($p_{co,1}$, $p_{co,2}$) и степени расширения ϵ (ϵ_1 , ϵ_2). В этом случае необходимые величины функций при любом давлении p_{co} определяются расчетом по полиномам, а величины производных при этом давлении — численным методом

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов

Величина	a_0	a_1	a_2	a_3
β	$\ln \beta_1$	$B_{1,1} \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$	$3 \ln \frac{\beta_2}{\beta_1} - (2B_{1,1} + B_{1,2}) \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$	$2 \ln \frac{\beta_1}{\beta_2} + (B_{1,1} + B_{1,2}) \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$
$\ln I_s^n = f(\ln \varepsilon),$ $p_{co} = \text{const}$	$\ln I_{s,1}^n$	$C_{3,1} \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$3 \ln \frac{I_{s,2}^n}{I_{s,1}^n} - (2C_{3,1} + C_{3,2}) \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$2 \ln \frac{I_{s,1}^n}{I_{s,2}^n} + (C_{3,1} + C_{3,2}) \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$
$\ln I_s^n = f(\ln p_{co}),$ $\varepsilon = \text{const}$	$\ln I_{s,1}^n$	$C_{1,1} \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$	$3 \ln \frac{I_{s,2}^n}{I_{s,1}^n} - (2C_{1,1} + C_{1,2}) \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$	$2 \ln \frac{I_{s,1}^n}{I_{s,2}^n} + (C_{1,1} + C_{1,2}) \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$
$\ln \bar{F}_a = f(\ln \varepsilon),$ $p_{co} = \text{const}$	$\ln \bar{F}_{a,1}$	$D_{3,1} \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$3 \ln \frac{\bar{F}_{a,2}}{\bar{F}_{a,1}} - (2D_{3,1} + D_{3,2}) \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$	$2 \ln \frac{\bar{F}_{a,1}}{\bar{F}_{a,2}} + (D_{3,1} + D_{3,2}) \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$
$\ln \bar{F}_a = f(\ln p_{co}),$ $\varepsilon = \text{const}$	$\ln \bar{F}_{a,1}$	$D_{1,1} \ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}}$	$3 \ln \frac{\bar{F}_{a,2}}{\bar{F}_{a,1}} - 2 \ln \left(\ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}} \right) \cdot (2D_{1,1} + D_{1,2})$	$2 \ln \frac{\bar{F}_{a,1}}{\bar{F}_{a,2}} + \left(\ln \frac{p_{co,2}}{p_{co,1}} \right) (D_{1,1} + D_{1,2})$

Таблица 13.9

Топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

p_{co}	β		ε										
			3	5	10	30	50	100	300	500	1000	3000	5000
0,1	-0,1	I_s^n	1,7	1,7	0,4	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,1	0,2
		$\bar{F}_a$	-12,9	-5,9	-1,8	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,0	-0,2	-0,6
0,5		I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0		0,0	0,0	0,0		0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,9	-5,8	-1,7	-0,1		-0,0	-0,0	-0,0		-0,2	-0,5
1,0	-0,0	I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,9	-5,8	-1,7	-0,1	0,0	-0,0	-0,0	-0,0	0,0	-0,2	-0,5
2,0	-0,0	I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,8	-5,8	-1,7	-0,1	-0,0	-0,1	-0,0	-0,0	0,0	-0,0	-0,2
5,0	0,0	I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0	-0,0	0,0	0,0	0,0	-0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-11,3	-5,0	-1,6	-0,5	0,0	-0,5	-0,2	-0,1	0,0	-0,5	-1,2
10,0		I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0		0,0	0,0	0,0		0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,8	-5,8	-1,7	-0,1		-0,1	-0,0	-0,0		-0,2	-0,5
15,0	0,0	I_s^n	1,7	1,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,8	-5,8	-1,7	-0,1	0,0	-0,1	-0,0	-0,0	0,0	-0,2	-0,6
25,0	0,0	I_s^n	1,7	1,2	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,8	-5,8	-1,7	0,1	0,0	-0,0	-0,0	-0,0	0,0	-0,2	-0,6
50,0	0,0	I_s^n	1,6	1,1	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	-12,9	-5,8	-1,7	-0,0	0,0	-0,0	-0,0	-0,0	0,0	-0,2	-0,4

по формуле:

$$y' = y'_1 + (y'_2 - y'_1) \bar{x}. \quad (13.62)$$

Найденные значения функций и производных для произвольного давления p_{co} при $\varepsilon_1 = \text{const}$, $\varepsilon_2 = \text{const}$ используются затем для

определения коэффициентов аппроксимирующего полинома по ε .

Таким образом, полное представление таблиц термодинамических характеристик β , I_s^n , $\bar{F}_a$ может быть обеспечено заданием 28 вели-

чин характеристик и их производных. Все эти величины приводятся в таблицах Справочника.

В качестве примера в таблицах 13.9, 13.10 топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок}=0,3$ и $0,6$) и таблицах 13.11, 13.12 (топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок}=0,5$ и $0,9$) приведены величины погрешно-

стей в процентах для β , I_s^n , $\bar{F}_a$, полученные сопоставлением результатов термодинамического расчета и расчета по полиномам. В качестве опорных точек выбраны: $p_{co,1}=0,5 MN/m^2$, $p_{co,2}=10,0 MN/m^2$, $\varepsilon_1=50$, $\varepsilon_2=1000$.

Топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок}=0,6$

Таблица 13. 10

p_{co}	β		ε										
			3	5	10	30	50	100	300	500	1000	3000	5000
0,1	—0,0	I_s^n	3,1	2,1	0,9	0,1	0,0	—0,0	0,0	0,0	—0,0	0,0	0,1
		$\bar{F}_a$	—6,4	—1,0	0,8	0,2	—0,1	—0,2	0,1	0,2	0,3	—0,2	—1,0
0,5		I_s^n	2,2	1,4	0,5	0,0		0,0	0,0	0,0		0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	—10,5	—4,2	—1,0	—0,0		0,0	—0,0	—0,0		—0,2	—0,6
1,0	—0,0	I_s^n	1,9	1,3	0,4	0,0	—0,0	0,0	0,0	0,0	—0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	—11,2	—4,8	—1,3	—0,0	0,0	0,0	—0,0	—0,0	—0,0	—0,2	—0,5
2,0	—0,0	I_s^n	1,8	1,2	0,4	—0,0	—0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3
		$\bar{F}_a$	—11,9	—5,2	—1,5	—0,1	0,0	—0,0	—0,1	—0,0	0,0	—0,2	—0,5
5,0	—0,0	I_s^n	2,2	1,4	0,4	—0,1	—0,0	0,1	0,0	0,0	—0,0	0,0	0,1
		$\bar{F}_a$	—12,3	—5,5	—1,7	—0,1	0,0	0,0	—0,1	—0,1	0,0	—0,1	—0,5
10,0		I_s^n	1,8	1,2	0,4	0,0		0,0	0,0	0,0		0,1	0,2
		$\bar{F}_a$	—12,2	—5,5	—1,6	—0,1		—0,0	—0,1	—0,0		—0,3	—0,8
15,0	0,0	I_s^n	1,9	1,3	0,5	0,0	—0,0	0,0	0,0	0,0	—0,0	0,1	0,2
		$\bar{F}_a$	—12,8	—5,8	—1,8	—0,1	—0,0	—0,1	—0,2	—0,1	—0,0	—0,1	—0,4
25,0	—0,0	I_s^n	2,1	1,4	0,5	0,0	0,0	—0,0	0,0	0,0	—0,0	0,0	0,2
		$\bar{F}_a$	—13,0	—6,0	—1,8	—0,1	—0,0	—0,1	—0,2	—0,2	—0,1	—0,2	—0,4
50,0	—0,0	I_s^n	2,4	1,6	0,6	0,0	—0,0	—0,0	0,0	0,0	—0,0	0,0	0,1
		$\bar{F}_a$	—13,7	—6,5	—2,0	—0,1	0,0	—0,1	—0,3	—0,3	—0,2	—0,2	—0,3

Топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок}=0,5$

Таблица 13. 11

p_{co}	β		ε										
			3	5	10	30	50	100	300	500	1000	3000	5000
0,1	—0,0	I_s^n	1,7	1,1	0,3	0,0	—0,0	—0,1	—0,1	—0,1	—0,0	—0,2	—0,2
		$\bar{F}_a$	—24,4	—13,9	—5,5	—0,5	—0,1	—0,5	—1,6	—1,2	0,1	1,6	0,2
0,5		I_s^n	1,5	1,0	0,4	0,0		0,0	0,0	0,0		0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	—21,9	—11,9	—4,5	—0,3		—0,3	—0,7	—0,4		0,6	3,5
1,0	0,0	I_s^n	1,43	1,0	0,3	—0,0	—0,0	—0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4
		$\bar{F}_a$	—19,1	—9,9	—3,4	—0,2	0,0	—0,2	—0,1	0,2	—0,0	0,5	3,2
10,0		I_s^n	2,1	1,4	0,6	0,0		0,0	0,1	0,0		0,2	0,4
		$\bar{F}_a$	—5,0	—0,3	1,0	0,2		0,3	0,9	0,4		0,7	2,4
15,0	0,1	I_s^n	2,4	1,7	0,6	0,0	—0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4
		$\bar{F}_a$	—2,1	1,5	1,8	0,2	—0,0	0,4	0,6	0,2	—0,0	0,8	2,3
25,0	0,0	I_s^n	2,8	1,9	0,8	0,0	—0,0	0,0	0,0	0,0	—0,0	0,1	0,4
		$\bar{F}_a$	1,2	3,7	2,7	0,2	—0,1	0,3	0,1	—0,1	—0,1	1,0	2,3
50,0	0,0	I_s^n	3,6	2,4	1,0	0,1	—0,0	—0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3
		$\bar{F}_a$	5,3	6,3	3,8	0,2	—0,3	—0,2	—0,7	—0,8	—0,2	1,3	2,3

p_{co}	β		ε										
			3	5	10	30	50	100	300	500	1000	3000	5000
0,1	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	0,0 -26,4	0,0 -15,6	-0,1 -6,8	-0,0 -0,9	-0,0 -0,3	-0,0 -0,6	-0,0 -0,4	0,0 0,1	0,0 0,4	-0,0 0,3	0,0 -1,0
0,5		I_s^n $\bar{F}_a$	0,1 -27,1	0,2 -15,6	0,0 -6,1	-0,0 -0,4		-0,0 -0,2	0,0 0,0	0,0 0,0		0,1 0,5	0,3 1,3
1,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	0,3 -25,5	0,3 -14,2	-0,1 -5,3	-0,0 -0,3	-0,0 -0,0	-0,0 0,0	0,0 0,1	0,0 0,1	0,0 -0,0	0,2 0,5	0,4 1,5
2,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	0,6 -22,8	0,5 -12,2	0,2 -4,3	-0,0 -0,2	-0,0 -0,0	0,0 0,1	0,0 0,2	0,0 0,1	0,0 -0,0	0,2 0,6	0,4 1,4
5,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	1,1 -17,9	0,9 -8,7	0,4 -2,6	0,0 -0,1	0,0 -0,0	0,0 0,1	0,0 0,2	0,0 0,1	0,0 -0,0	0,2 0,4	0,4 0,9
10,0		I_s^n $\bar{F}_a$	1,6 -13,2	1,2 -5,4	0,5 -1,1	0,0 0,1		0,0 0,0	0,0 0,0	0,0 0,0		0,1 0,1	0,3 0,3
15,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	2,1 -10,1	1,4 -3,2	0,6 0,0	0,0 0,2	0,0 -0,0	0,0 -0,1	0,0 -0,0	0,0 -0,0	0,0 0,0	0,1 -0,1	0,3 -0,2
25,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	2,7 -5,9	1,9 -0,4	0,8 1,4	0,0 0,4	-0,0 -0,0	0,0 -0,2	0,0 -0,2	0,0 -0,1	0,0 -0,0	0,1 -0,3	0,2 -0,8
50,0	-0,0	I_s^n $\bar{F}_a$	3,7 0,3	2,5 3,9	1,1 3,5	0,1 0,7	-0,0 -0,0	0,0 -0,5	0,0 -0,4	0,0 -0,2	0,0 -0,1	-0,3 -0,8	-0,0 -1,7

Как видно, точность аппроксимации вполне приемлема для практических расчетов.

§ 5. ПРИБЛИЖЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ НЕИЗОБАРНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ КАМЕРЫ СГОРАНИЯ

В § 3 главы IX приведен строгий в термодинамическом смысле метод расчета неизобарной цилиндрической камеры сгорания. Этот метод позволяет связать при заданном значении относительной площади $\bar{F}_k$ ¹⁾ параметры потока на входе в камеру сгорания и в конце ее (на входе в сопло) и может быть рекомендован для детального расчета конкретных объектов.

Получение результатов для серии значений $\bar{F}_k$ увеличивает объем информации в $\bar{F}_k$ раз и делает практически нереальным его представление в рамках универсального Справочника.

Логичным является стремление получить хотя бы приближенные результаты для неизобарной камеры сгорания, извлекая их из имеющихся в таблицах данных для изобарного горения. Ниже излагается подобный метод, предложенный авторами [20].

¹⁾ Для цилиндрической камеры сгорания $\bar{F}_k = \bar{F}_c$.

5.1. Основные соотношения

Исходными данными являются показатели изобарной камеры сгорания, определенные при заданном значении давления p_{co} , в том числе температура T_{co} , молекулярный вес μ_c , равновесная теплоемкость c_{pc} и отношение равновесных теплоемкостей κ_c , равновесная скорость звука a_c , средний показатель изэнтропии расширения на участке дозвукового расширения n .

Для участка цилиндрической трубы между сечениями входа в камеру и входа в сопло записывается уравнение импульсов:

$$p_k = p_c + \rho_c \omega_c^2. \quad (13.63)$$

Скорость ω_k для простоты принята равной нулю, так как обычно $\omega_k \ll \omega_c$. Согласно (7.17), плотность реагирующей среды можно записать так:

$$\rho_c = \frac{\kappa p_c}{a_c^2 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu_c}{\partial \ln p_c} \right)_T \right]}. \quad (13.64)$$

Величину

$$1 + \left(\frac{\partial \ln \mu_c}{\partial \ln p_c} \right)_T = \frac{\kappa_c R_0 T_c}{\mu_c a_c^2} \approx \frac{\kappa_{co} R_0 T_{co}}{\mu_{co} a_{co}^2}$$

можно определить по данным расчета изобарной камеры сгорания.

На основании (13.63) и (13.64) можно получить выражение для коэффициента восстановления давления

$$\sigma_f = \frac{p_{co}}{p_k}, \quad (13.65)$$

а именно:

$$\sigma_f = \frac{1}{\pi(\lambda_c) \left[1 + \frac{\mu_{co} M_c^2}{1 + \left(\frac{\partial \ln \mu_c}{\partial \ln p_c} \right)_T} \right]} \quad (13.66)$$

Газодинамическую функцию $\pi(\lambda_c)$, другие функции $\tau(\lambda_c)$, $\varepsilon(\lambda_c)$ и число M_c можно найти, зная приведенную скорость λ_c . Путь ее определения следующий. По заданному значению относительной площади $\bar{F}_k$ находится величина газодинамической функции

$$q(\lambda_c) = \frac{1}{\bar{F}_k}.$$

В таблицах газодинамических функций по $q(\lambda_c)$ и среднему показателю изоэнтропии n находят величину λ_c .

Возможны два варианта использования таблиц Справочника для приближенного определения показателей цилиндрической неизобарной камеры сгорания с заданным значением $\bar{F}_k$.

1. Значения давления p_{co} , приводимые в таблицах, рассматриваются как давления торможения в конце неизобарной цилиндрической камеры сгорания.

Температура торможения T_{co} , расходный комплекс β , удельный импульс I_s^n и другие параметры расширения будут теми же, что и для изобарной камеры сгорания при давлении p_{co} , и могут заимствоваться непосредственно из таблиц. Однако они будут реализованы лишь при определенном давлении на входе в камеру сгорания $p_k > p_{co}$. Величину этого давления можно определить как $p_k = p_{co}/\sigma_f$, а значение σ_f определить по формуле (13.66).

При необходимости с помощью экстраполяционной формулы можно найти температуру торможения, соответствующую давлению p_k :

$$\ln T_{ko} = \ln T_{co} + \left(\frac{\partial \ln T_{co}}{\partial \ln p_{co}} \right)_{I_T, p_{co}/p} \cdot \ln \sigma_f, \quad (13.67)$$

где

$$\left(\frac{\partial \ln T_{co}}{\partial \ln p_{co}} \right)_{I_T, p_{co}/p} = \frac{R_0}{\mu_{co} c_{pco}} (\alpha_p T_{co} - 1),$$

$$\alpha_p T_{co} = \frac{\mu_{co} - 1}{\mu_{co}} \frac{c_{pco} \mu_{co}}{R_0} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \mu_{co}}{\partial \ln p_{co}} \right)_T \right].$$

В итоге получаем

$$T_{ko} = T_{co} \cdot \sigma_f^{\frac{R_0}{\mu_{co} c_{pco}} (\alpha_p T_{co} - 1)}. \quad (13.68)$$

9*

Статические параметры на входе в сопло определяют по газодинамическим функциям:

$$p_c = \pi(\lambda_c) \cdot p_{co},$$

$$T_c = \tau(\lambda_c) \cdot T_{co},$$

$$\rho_c = \varepsilon(\lambda_c) \rho_{co}.$$

Скорость потока w_c можно найти по числу M_c и равновесной скорости звука a_c , определенной по статическим параметрам.

2. Задаются необходимые значения давления на входе в неизобарную камеру сгорания p_k .

По приближенному соотношению (13.66) определяется величина σ_f и давление торможения на входе в сопло $p_{co} = \sigma_f p_k$.

Наиболее вероятно, что получившееся некруглое значение p_{co} не представлено в таблицах Справочника. В этом случае необходимо обратиться к термодинамическим характеристикам в ближайших (по значению p_{co}) «опорных» точках и скорректировать эти характеристики методами экстраполяции или интерполяции по давлению.

Статические параметры и скорость потока в сечении с—с определяются аналогично предыдущему варианту.

5.2. Точность метода

Точность приближенного метода можно оценить путем сравнения полученных результатов с результатами точного термогазодинамического расчета, изложенного в § 3 гл. IX. Поскольку оба варианта приближенного метода основаны на одних и тех же соотношениях, приведенные ниже результаты сравнения относятся к обоим вариантам. Практически удобнее проводить сопоставление при фиксированных значениях давления p_k . Подобное сопоставление было проведено для различных топлив с вариацией $\alpha_{ок}$, величин давления p_k и относительной площади $\bar{F}_k$. В таблицах 13.13—13.20 в качестве примеров приведены результаты сравнительных расчетов. Размерности приводимых величин: p_c, p_{co}, p_k —МН/м², T_c, T_{co}, T_k —°К.

Общий вывод относительно точности приближенного метода состоит в том, что эта точность вполне приемлема для массовых технических расчетов.

Так, например, погрешность в определении давления p_k , удобно контролируемого непосредственными измерениями, укладывается в допуск на точность измерения.

5.3. Рекомендации

Оба варианта использования таблиц Справочника для приближенного определения характеристик продуктов сгорания в случае $\bar{F}_k \neq 0$

Таблица 13.13

Топливо: $O_{2Ж} + \text{керосин}$, $\alpha_{ок}=0,7$, $p_k=20,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		20,0		20,0		3738		3738		1,0000		0,0000
7,0	19,91	19,92	19,83	19,83	3732	3738	3731	3736	0,9956	0,9958	0,0868	0,0855
3,0	19,53	19,56	19,07	19,09	3729	3736	3717	3726	0,9766	0,9782	0,2028	0,2032
1,5	18,20	18,52	16,32	16,31	3723	3734	3671	3682	0,9102	0,9263	0,4371	0,4439
1,0	15,98	16,01	9,168	9,304	3683	3698	3426	3494	0,7989	0,8003	1,0000	1,0000

Таблица 13.14

Топливо: $O_{2Ж} + \text{керосин}$, $\alpha_{ок}=0,8$, $p_k=20,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		20,0		20,0		3844		3844		1,0000		0,0000
7,0	19,91	19,92	19,83	19,83	3841	3843	3840	3841	0,9950	0,9958	0,0870	0,0858
3,0	19,50	19,57	19,10	19,10	3838	3840	3834	3831	0,9770	0,9784	0,2033	0,2029
1,5	18,30	18,53	16,41	16,34	3828	3835	3812	3789	0,9140	0,9266	0,4379	0,4438
1,0	16,22	16,21	9,350	9,371	3810	3826	3729	3600	0,8110	0,8104	1,0000	1,0000

Таблица 13.15

Топливо: $O_{2Ж} + \text{керосин}$, $\alpha_{ок}=0,9$, $p_k=20,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		20,0		20,0		3863		3863		1,0000		0,0000
7,0	19,91	19,92	19,83	19,83	3860	3862	3860	3861	0,9950	0,9959	0,0871	0,0858
3,0	19,55	19,57	19,10	19,11	3857	3860	3854	3851	0,9770	0,9785	0,2035	0,2029
1,5	18,30	18,53	16,42	16,35	3847	3854	3830	3810	0,9150	0,9267	0,4383	0,4439
1,0	16,23	16,22	9,369	9,393	3828	3836	3743	3605	0,8110	0,8109	1,0000	1,0000

Таблица 13.16

Топливо: $O_{2Ж} + H_{2Ж}$, $\alpha_{ок}=0,7$, $p_k=7,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		7,0		7,0		3419		3419		1,0000		0,0000
7,0	6,970	6,971	6,940	6,941	3416	3418	3415	3416	0,9950	0,9958	0,0869	0,0858
3,0	6,844	6,848	6,684	6,685	3414	3416	3412	3407	0,9770	0,9783	0,2030	0,2029
1,5	6,402	6,485	5,742	5,711	3408	3415	3397	3369	0,9140	0,9264	0,4374	0,4440
1,0	5,674	5,639	3,263	3,262	3396	3408	3344	3200	0,8100	0,8056	1,0000	1,0000

Топливо: $O_{2ж} + H_{2ж}$, $\alpha_{ок}=0,8$, $p_k=7,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		7,0		7,0		3532		3532		1,0000		0,0000
7,0	6,970	6,971	6,940	6,942	3530	3532	3529	3530	0,9950	0,9958	0,0871	0,0859
3,0	6,844	6,849	6,686	6,687	3528	3530	3525	3522	0,9770	0,9785	0,2035	0,2030
1,5	6,405	6,487	5,747	5,720	3520	3526	3507	3484	0,9140	0,9267	0,4383	0,4441
1,0	5,682	5,602	3,278	3,282	3505	3485	3440	3327	0,8110	0,8000	1,0000	1,0000

Таблица 13. 18

Топливо: $O_{2ж} + H_{2ж}$, $\alpha_{ок}=0,9$, $p_k=7,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		7,0		7,0		3585		3585		1,0000		0,0000
7,0	6,970	6,971	6,940	6,942	3582	3584	3582	3583	0,9950	0,9959	0,0872	0,0859
3,0	6,845	6,850	6,686	6,688	3580	3582	3577	3574	0,9770	0,9785	0,2038	0,2031
1,5	6,405	6,487	5,749	5,724	3571	3577	3557	3537	0,9150	0,9268	0,4387	0,4442
1,0	5,682	5,658	3,286	3,291	3555	3546	3482	3386	0,8110	0,8026	1,0000	1,0000

Таблица 13. 19

Топливо: $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок}=0,8$, $p_k=10,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		ρ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		10,0		10,0		3437		3437		1,0000		0,0000
7,0	9,957	9,958	9,914	9,916	3434	3436	3434	3435	0,9950	0,9958	0,0869	0,0860
3,0	9,776	9,783	9,548	9,549	3433	3435	3431	3426	0,9770	0,9783	0,2031	0,2020
1,5	9,144	9,264	8,200	8,158	3426	3434	3416	3387	0,9140	0,9263	0,4374	0,4444
1,0	8,101	8,040	4,658	4,660	3415	3419	3363	3219	0,8100	0,8040	1,0000	1,0000

Таблица 13. 20

Топливо: $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок}=0,9$, $p_k=10,0 \text{ МН/м}^2$

$\bar{F}_c$	p_{co}		p_c		T_{co}		T_c		σ_f		M_c	
	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.	прибл.	точн.
∞		10,0		10,0		3466		3466		1,0000		0,0000
7,0	9,957	9,958	9,915	9,917	3463	3465	3462	3463	0,9950	0,9959	0,0867	0,0858
3,0	9,776	9,784	9,549	9,552	3461	3463	3459	3454	0,9770	0,9784	0,2035	0,2025
1,5	9,139	9,266	8,203	8,168	3456	3460	3447	3417	0,9130	0,9266	0,4385	0,4440
1,0	8,059	8,104	4,675	4,683	3445	3450	3401	3260	0,8050	0,8104	1,0000	1,0000

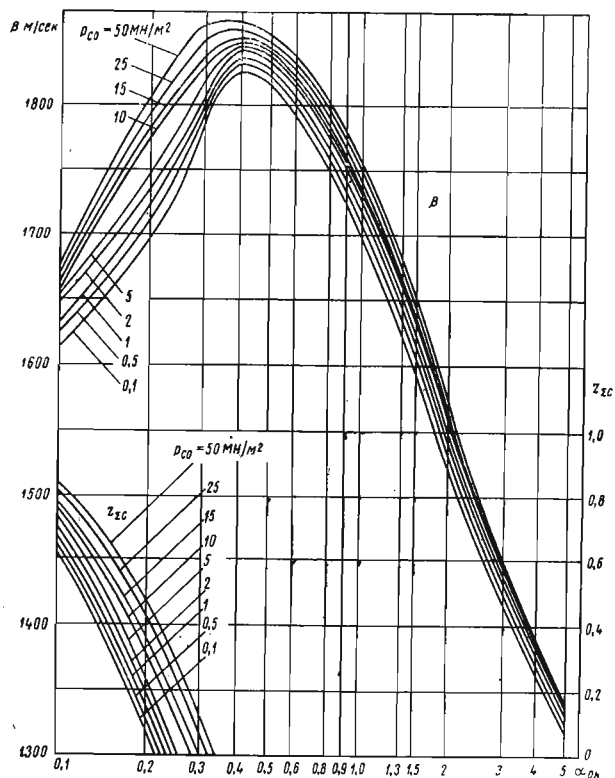
позволяют с одинаковой точностью определять показатели собственно неизобарной камеры сгорания. Однако несомненное предпочтение следует отдать **первому варианту**. Главное достоинство этого варианта в том, что при его использовании сохраняется точная и полная информация о параметрах процесса расширения, заимствуемая непосредственно из таблиц.

При использовании второго варианта характеристики процесса расширения приходится находить методами экстраполяции или интерполяции. Кроме увеличенной трудоемкости, это приводит и к снижению точности определяемых характеристик. К тому же уменьшается полнота информации, так как методы экстраполяции пока распространены не на все характеристики.

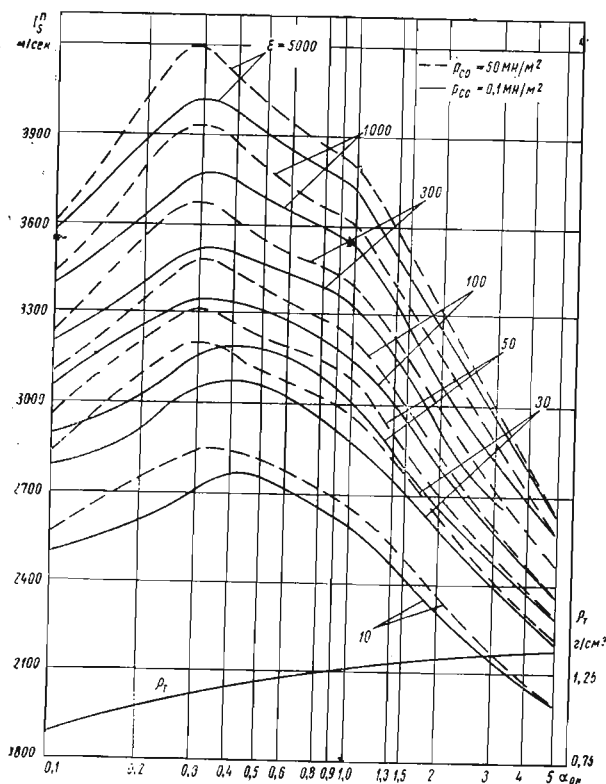
Обычным путем научного и инженерного поиска является следующий. Сначала просматривается широкое поле представляющих интерес характеристик с тем, чтобы выделить в нем более узкую область, которую следует затем подвергнуть детальному анализу. Первый этап такого поиска может выполняться и с использованием приближенных значений анализируемых характеристик.

Табличная информация, приводимая в Справочнике, представляет необходимые материалы как для первого, так и для второго этапа поисковых исследований и проектирования. Однако для широкого диапазона параметров она трудно обозрима. В связи с этим возникает необходимость в более компактной и хорошо обозримой форме представления информации — графической.

В Справочнике принято следующее сочетание табличного и графического представления результатов расчета для идеальных систем продуктов сгорания. Информация в графической форме предваряет табличную. Для каждой топливной композиции представляется 4—5 графиков изменения наиболее важных характеристик во всем диапазоне определяющих параметров ($\alpha_{ок}$, $p_{со}$, ϵ), охваченном таблица-



Фиг. 13.2. Зависимость β , $Z_{с}$ от $\alpha_{ок}$



Фиг. 13.1. Зависимость I_s^n , $\rho_т$ от $\alpha_{ок}$

ми. На графики вынесены: **характеристики топлива**: средняя плотность $\rho_т$, весовой k_1 и объемный k_2 коэффициенты соотношения компонентов топлива, коэффициент избытка окислительных элементов α ;

характеристики продуктов сгорания: удельный импульс в пустоте I_s^n , расходный комплекс β , температура горения $T_{со}$, геометрическая степень расширения $\bar{F}$, суммарная весовая доля конденсированных продуктов z .

Образцы графиков приведены на фиг. 13.1—13.4.

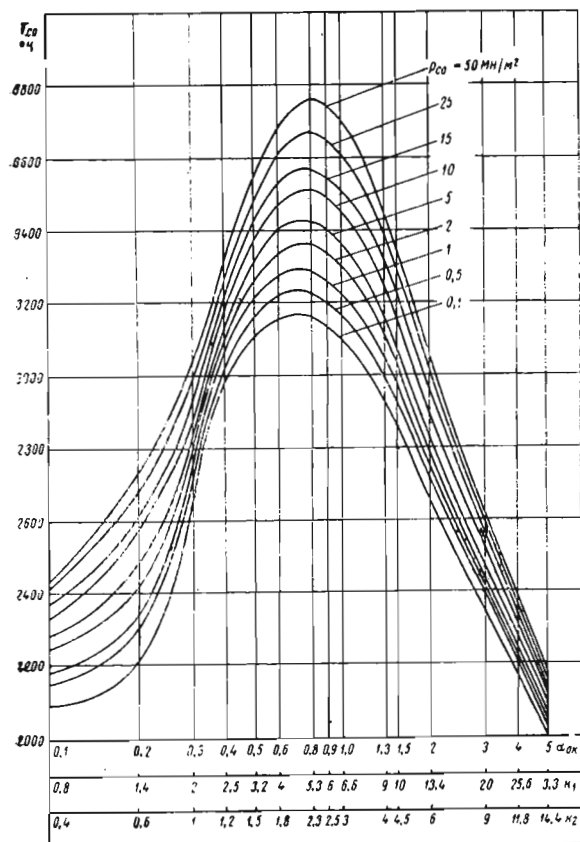
На графике фиг. 13.1 представлены зависимости $I_s^n = f(\alpha_{ок}, p_{со}, \epsilon)$ и $\rho_т = f(\alpha_{ок})$. Первая зависимость — трехпараметрическая — представлена для дискретных значений $p_{со}$ и ϵ . Для определения I_s^n при промежуточных значениях $p_{со}$ и ϵ необходима интерполяция, иногда двойная. Погрешность отсчета величины I_s^n на графике не превышает 10 м/сек; применение интерполяции несколько увеличивает эту погрешность, однако не делает ее более 20 м/сек. В целях удобства пользования для некоторых топливных композиций представлен по два листа зависимостей $I_s^n = f(\alpha_{ок}, p_{со})$ в разных диапазонах изменения ϵ .

Зависимость $\rho_т = f(\alpha_{ок})$, рассчитанная по формулам (1.15) или (1.18), однозначна. Погреш-

ность отсчета величины по графику не превышает $0,01 \text{ г/см}^3$.

На графике фиг. 13.2 представлены двух-параметрические зависимости $\beta = f(\alpha_{\text{ок}}, p_{\text{со}})$ и $z_c = f(\alpha_{\text{ок}}, p_{\text{со}})$. Последняя приводится только при наличии конденсата в продуктах сгорания. Величина расхода комплекса β может быть снята с графика с точностью не менее 5 м/сек , величина z_c — не менее $0,01$.

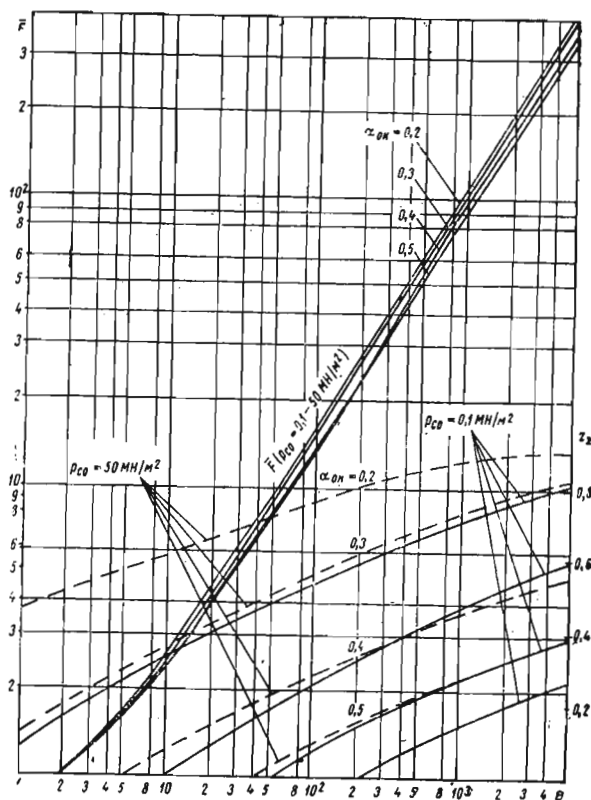
На графике фиг. 13.3 представлена двух-параметрическая зависимость $T_{\text{со}} = f(\alpha_{\text{ок}}, p_{\text{со}})$ и однозначные зависимости $\alpha = f(\alpha_{\text{ок}})$, $k_1 = f(\alpha_{\text{ок}})$, $k_2 = f(\alpha_{\text{ок}})$. Величина $T_{\text{со}}$ может быть определена по графику с погрешностью около 10° , а при необходимости интерполирования — около 20° К . Погрешность определения величин k_1 и k_2 — не более $0,2 \text{ ед.}$



Фиг. 13.3. Зависимость $T_{\text{со}}$, k_1 , k_2 от $\alpha_{\text{ок}}$

На графике фиг. 13.4 представлена зависимость геометрической степени расширения $\bar{F} = f(\epsilon, \alpha_{\text{ок}}, p_{\text{со}})$. Поскольку зависимость $\bar{F}$ от

давления $p_{\text{со}}$ слабая, при графическом представлении она не проявляется, и каждая линия при $\alpha_{\text{ок}} = \text{const}$ приближенно справедлива для интервала давления, указанного на графике. График построен в двойной логарифмической сетке, поэтому погрешность отсчета $\bar{F}$ в различных областях изменения ϵ различна. Она, однако, не выходит за пределы, допустимые для приближенных оценок.



Фиг. 13.4. Зависимость $\bar{F}$, z_c от ϵ

Для продуктов сгорания с конденсированными веществами на этом же графике приведено изменение суммарной весовой доли конденсата $z = f(\epsilon, \alpha_{\text{ок}}, p_{\text{со}})$. В связи со значительным влиянием $p_{\text{со}}$ зависимость z — трехпараметрическая и приведена для наиболее характерных значений $p_{\text{со}}$ и $\alpha_{\text{ок}}$.

Совокупность приведенных графиков позволяет наглядно представить наиболее важные величины из семейства термодинамических характеристик для каждой топливной композиции.

ТОЧНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

При использовании идеального рабочего тела и достижении идеальных условий организации и протекания процессов (таблицы свойств продуктов сгорания в Справочнике получены для такого случая) погрешность рассчитанных величин свойств продуктов сгорания определяется погрешностями исходных данных о химическом составе и энтальпии топлива, о термодинамических и теплофизических свойствах компонентов продуктов сгорания и математической погрешностью метода расчета.

Как показано в гл. XII Справочника, математическая погрешность метода расчета незначительна, например, ΔT_{co} , $\Delta T_a < 0,1^\circ \text{K}$, $\Delta \beta$, $\Delta I_s^n < 0,5 \text{ мдж/моль}$ и т. д. Поэтому в этой главе рассматриваются только методы оценки влияния погрешностей в исходных данных о топливе, в термодинамических и теплофизических свойствах индивидуальных веществ.

§ 1. ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ИСХОДНЫХ ДАННЫХ О ТОПЛИВЕ

Исходными данными о топливе являются его химический состав и энтальпия. Эти данные заимствуются из литературных источников, где они приводятся с указанием соответствующих погрешностей. Методы оценки влияния этих погрешностей на термодинамические свойства продуктов сгорания рассмотрены в гл. XI. Их основу составляют экстраполяционные формулы. Необходимые номинальные значения термодинамических свойств и коэффициенты экстраполяционных формул содержатся в таблицах Справочника. Примеры пользования экстраполяционными формулами приведены в гл. XIII, а их точность оценивается в главе XV.

Влияние погрешностей состава и энтальпии топлива на свойства переноса продуктов сгорания — коэффициенты вязкости и теплопроводности — оценивается лишь непосредственными расчетами при номинальных значениях исходных параметров и значениях, измененных вследствие погрешностей.

§ 2. ВЛИЯНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

При выполнении термодинамического расчета в условиях заданных p , T или v , T погрешность в термодинамических свойствах индивидуальных веществ — энтальпии ΔI_q^0 и энтропии ΔS_q^0 приводит к соответствующим погрешностям в равновесном составе и свойствах продуктов сгорания (μ , i , s , a , η , λ и др.). В свою

очередь, погрешность равновесного состава и свойств продуктов сгорания при расчете процессов горения и расширения приводит к погрешностям таких параметров, как удельный импульс I_s^n , расходный комплекс β .

Расчет термодинамических свойств продуктов сгорания в настоящем Справочнике основан на величинах термодинамических свойств индивидуальных веществ, заимствуемых из Справочника [419]. В этом Справочнике приведена таблица классов точности термодинамических величин индивидуальных веществ согласно которой приведенный термодинамический потенциал Φ_T^* имеет семь классов точности, а абсолютные погрешности, соответствующие этим классам точности, при температуре 3000°K находятся в диапазоне $\pm (0,04 \div 12) \text{ дж/моль град}$. Для некоторых других температур конкретные погрешности Φ_T^* даны в первом томе Справочника [419].

Для газообразных веществ погрешности в значениях энтропии ΔS_q^0 в Справочнике [419] не приводятся. Принимается, что погрешность ΔS_q^0 больше погрешности термодинамического потенциала $\Delta \Phi_T^*$ в 2—3 раза при той же температуре.

Величина погрешности теплоты реакции при 0°K $\Delta(\Delta H_0^0)$, согласно Справочнику [419], также имеет семь классов точности. Погрешности, соответствующие этим классам точности, находятся в диапазоне $\pm (120 \div 40\,000) \text{ дж/моль}$. Для индивидуальных веществ конкретные данные приведены в первом томе Справочника [419]. Однако при выборе $\Delta(\Delta H_0^0)_q$ из диапазона $\Delta(\Delta H_0^0)_{\min} \leq \Delta(\Delta H_0^0) \leq \Delta(\Delta H_0^0)_{\max}$ необходимо учитывать взаимосвязь между значениями $\Delta(\Delta H_0^0)_q$ некоторых веществ через ключевые величины.

Энтальпия любого индивидуального вещества продуктов сгорания может быть записана в виде:

$$I_T^0 = \Delta H_0^0 + H_T^0 - H_0^0. \quad (14.1)$$

Как известно, погрешность любой функции определяется погрешностями величин, используемых при ее вычислении, следовательно,

$$|\Delta I_T^0| = |\Delta(\Delta H_0^0)| + |\Delta(H_T^0 - H_0^0)|. \quad (14.2)$$

Оценка влияния погрешностей термодинамических свойств компонентов продуктов сгорания на термодинамические свойства смеси может быть сделана путем термодинамического расчета. Этот расчет выполняется с выбран-

ными и измененными вследствие погрешностей значениями термодинамических свойств компонентов продуктов сгорания. Сопоставление полученных результатов позволяет установить необходимые зависимости между величинами этих погрешностей и значениями таких характеристик, как состав продуктов сгорания, температура в камере сгорания и в выходном сечении сопла, удельный импульс в пустоте и т. д.

Такой способ оценки влияния погрешностей термодинамических свойств индивидуальных веществ на термодинамические свойства продуктов сгорания использовался в ряде работ. Например, в работе Стесика, Васильева и Петрова приведены данные для продуктов сгорания топлив, состоящих из углерода, водорода, кислорода, азота, хлора, алюминия и бериллия.

Для простых по исходному составу смесей установление аналитических зависимостей между погрешностями констант равновесия и величин мольных долей равновесного состава может быть сделано методом исключения неизвестных при решении уравнений равновесия (см. гл. IV, § 1). Например, в работе Ноймана [889] такой метод применен для диссоциированных смесей из C—H элементов.

Основанный на термодинамическом расчете метод оценки влияния погрешностей $\Delta I_q^0, \Delta S_q^0$ на термодинамические свойства продуктов сгорания весьма трудоемок. Поэтому известны попытки приближенной оценки этого влияния. Так, в работе [10] описан экстраполяционный метод оценки влияния погрешностей $\Delta I_q^0, \Delta S_q^0$. Допущениями метода являются: состав продуктов сгорания постоянен; погрешности $\Delta I_q^0, \Delta S_q^0$ изменяют лишь величины параметров на входе в сопло. Эти допущения несомненно снижают точность оценки, однако порядок получаемых величин ошибок $\Delta T_{co}, \Delta \beta, \Delta I_s^n$ соответствует результатам, получаемым термодинамическим расчетом.

В заключение необходимо отметить следующее. Как показывают результаты термодинамического расчета, при изменении величин I_q^0, S_q^0 заметно меняется равновесный состав продуктов сгорания. Следовательно, влияние погрешностей ΔI_q^0 и ΔS_q^0 различных индивидуальных веществ на термодинамические параметры продуктов сгорания φ ($\varphi = I_s^n, \beta, T_{co}$) неодинаково как на абсолютную величину, так и на знак отклонения $\Delta \varphi$. Поэтому максимальная погрешность параметра φ более вероятна для того случая, когда отклонения ΔI_q^0 , а также ΔS_q^0 имеют неодинаковые знаки для различных индивидуальных веществ q . Кроме того, для некоторых веществ погрешности ΔI_q^0 не могут

назначаться произвольно в диапазоне $0 \leq |\Delta I_q^0| \leq |\Delta I_{q, max}^0|$, поскольку погрешность $\Delta (\Delta H_q^0)$ для них определяется погрешностями энтальпий некоторых других веществ [419].

В настоящее время нет опубликованных данных, учитывающих в полной мере отмеченные выше особенности.

Погрешности в равновесном составе и температуре продуктов сгорания, в энтальпиях индивидуальных веществ приводят также к соответствующим погрешностям в свойствах переноса продуктов сгорания — коэффициентах η, λ_f, λ . Обусловленные этими причинами погрешности $\Delta \eta, \Delta \lambda_f, \Delta \lambda$ можно оценить лишь непосредственными расчетами. В большинстве случаев значения $\Delta \eta, \Delta \lambda_f, \Delta \lambda$ существенно меньше ошибок в величинах η, λ_f, λ , обусловленных погрешностями в свойствах переноса индивидуальных веществ.

§ 3. ПОГРЕШНОСТИ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

В настоящее время отсутствуют систематизированные данные о погрешностях свойств переноса индивидуальных веществ. Нередко результаты теоретических и экспериментальных исследований свойств переноса одних и тех же индивидуальных веществ, полученные различными авторами, отличаются весьма существенно. Эти различия часто превосходят приводимую авторами величину погрешности. Особенно недостаточны экспериментальные данные в области высоких температур.

В настоящем Справочнике рассматриваются высокотемпературные продукты сгорания, для которых основная погрешность вычисленных значений свойств переноса обусловлена погрешностью интегралов столкновений Ω^{ls} . Погрешности из-за пренебрежения влиянием плотности, из-за приближенного учета релаксации, из-за расчетов без учета высших приближений к функциям распределения могут, как показано в главе VIII, увеличить погрешность определения свойств переноса η_q и λ'_q на несколько процентов.

Зависимость величин погрешностей коэффициентов вязкости η_q и теплопроводности λ'_q от интеграла столкновений $\Omega_q^{2,2}$, на основании формул (8.15) и (8.29), имеет вид:

$$\Delta \ln \eta_q = -\Delta \ln \Omega_q^{2,2}, \quad (14.3)$$

$$\Delta \ln \lambda'_q = -\Delta \ln \Omega_q^{2,2}. \quad (14.4)$$

Если известен тип потенциала, то погрешности $\Delta \ln \eta_q, \Delta \ln \lambda'_q$ могут быть найдены непосредственно по погрешностям потенциальных параметров. Например, в случае использования потенциала Леннарда—Джонса, кото

рый в настоящем Справочнике принят в качестве основного потенциала межмолекулярного взаимодействия, получается соотношение:

$$|\Delta \ln \eta_q| = |\Delta \ln \lambda'_q| = |\Delta \ln \sigma_q| + \left| \frac{d \ln \Omega_q^{2,2\star}}{d \ln T^*} \Delta \ln \varepsilon / k_q \right|, \quad (14.5)$$

где $\Delta \ln \sigma_q$, $\Delta \ln \varepsilon / k_q$ — погрешности логарифмов потенциальных параметров σ_q и ε / k_q .

Для оценки относительной погрешности коэффициента теплопроводности, в котором учтен перенос энергии внутренними степенями свободы, на основе (8.39) может быть получена следующая формула:

$$|\delta \lambda_q| = |\delta f_q| + |\delta \lambda'_q|, \quad (14.6)$$

где δf_q — относительная погрешность поправки на перенос энергии внутренними степенями свободы.

Как показано в главе VIII Справочника, для рассматриваемых значений температуры и давлений роль вращательной релаксации в большинстве случаев относительно мала (табл. 8.8—8.9). Поэтому, не внося большой дополнительной погрешности, можно записать

$$|\delta f| = |\delta f_H|. \quad (14.7)$$

В случае использования потенциала Леннарда—Джонса на основании уравнения (8.32) справедливо выражение

$$|\delta f_H| = \left| \delta \left(\frac{\Omega^{2,2}}{\Omega^{1,1}} \right) \right| = \left| \delta \left(\frac{\Omega^{2,2\star}}{\Omega^{1,1\star}} \right) \right|, \quad (14.8)$$

где $\delta \left(\frac{\Omega^{2,2\star}}{\Omega^{1,1\star}} \right)$ — относительная погрешность отношения приведенных интегралов столкновений.

Величина $\Omega^{2,2\star} / \Omega^{1,1\star}$ сравнительно мало зависит от погрешностей потенциальных параметров, поэтому в дальнейшем для оценок принимается следующее приближенное равенство:

$$|\delta \lambda_q| \approx |\delta \lambda'_q| = |\delta \eta_q|. \quad (14.9)$$

В большинстве случаев, однако, выполняется неравенство

$$|\delta \lambda_q| \geq |\delta \eta_q|. \quad (14.10)$$

Отсутствие непосредственных экспериментальных данных по свойствам переноса в области высоких температур индивидуальных веществ и, тем более, смесей компонентов продуктов сгорания не позволяет в настоящее время обоснованно и полностью оценить погрешность расчетных величин свойств переноса. В то же время, представляется возможным получить выражения, позволяющие вы-

числить погрешности η , λ в зависимости от погрешностей потенциальных параметров. Эти выражения рассматриваются ниже. Однако сами погрешности потенциальных параметров в значительной степени остаются неопределенными вследствие отсутствия экспериментальных данных. Это оправдывает применение различных приближенных формул для оценок погрешностей свойств переноса смесей.

§ 4. ПОГРЕШНОСТИ СВОЙСТВ ПЕРЕНОСА ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

4.1. Непосредственная оценка

Непосредственная оценка погрешностей основана на сопоставлении результатов расчета свойств переноса с выбранными и «уточненными» (путем добавления или вычитания погрешностей) величинами потенциальных параметров. Такой метод предполагает выполнение полного расчета свойств переноса продуктов сгорания и является весьма трудоемким.

Некоторые результаты применения данного метода оценки получены Алемасовым, Трегалиным [9] для продуктов сгорания топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ ($\alpha_{ок} = 0,8$) и Митчелом [872A] для воздуха и других смесей.

Таблица 14. 1

Отклонение свойств переноса продуктов сгорания в зависимости от изменения потенциальных параметров

$T^\circ K$	Величина	$\frac{\delta \sigma = 0}{\delta \varepsilon / k = -10}$	$\frac{\delta \sigma = 0}{\delta \varepsilon / k = 10}$	$\frac{\delta \sigma = 0}{\delta \varepsilon / k = 30}$	$\frac{\delta \sigma = -10}{\delta \varepsilon / k = 10}$	$\frac{\delta \sigma = 10}{\delta \varepsilon / k = 30}$
2000	η	1,4	—1,5	—4,2	19,1	—17,8
	λ	1,4	—1,6	—4,3	19,7	—18,2
2400	η	1,3	—1,5	—4,0	19,6	—18,0
	λ	1,6	—1,5	—4,0	20,8	—18,6
2800	η	1,3	—1,4	—3,4	20,5	—18,4
	λ	1,3	—1,5	—4,1	20,8	—18,6
3200	η	1,3	—1,4	—3,7	20,8	—18,5
	λ	1,4	—1,5	—4,0	20,9	—18,6
3600	η	1,3	—1,4	—3,7	20,8	—18,5
	λ	1,3	—1,4	—3,8	20,9	—18,5

Некоторые данные из работы [9] приведены в таблице 14.1, где даны погрешности в процентах коэффициентов вязкости η и теплопроводности λ в зависимости от изменения в процентах $\delta \sigma$ и $\delta \varepsilon / k$. Расчеты выполнены для случая, когда потенциальные параметры изменялись для всех индивидуальных веществ одновременно и в одну сторону (уменьшение, либо увеличение).

Как следует из приближенной формулы вида:

$$\frac{1}{\eta} = \sum \frac{g_q}{\eta_q}, \quad (14.11)$$

где g_q — весовая доля индивидуального вещества q в продуктах сгорания, наибольшее изменение коэффициента вязкости происходит при одновременном изменении величин η_q (а, следовательно, и потенциальных параметров $\sigma, \epsilon/k$) индивидуальных веществ в одну сторону.

Для топлив, состоящих из углерода, водорода, кислорода и азота, в работе [9] предложена эмпирическая формула, позволяющая оценить относительные погрешности свойств переноса в зависимости от относительных погрешностей потенциальных параметров $\delta\sigma$ и $\delta\epsilon/k$:

$$\delta\lambda = \delta\eta = -[2\delta\sigma + 0,1\delta(\epsilon/k)], \quad (14.12)$$

где $\delta\eta, \delta\lambda$ — относительная погрешность коэффициентов вязкости и теплопроводности.

Как видно из таблицы 14.1, для погрешностей $\delta\eta, \delta\lambda$ выполняется неравенство $\delta\eta < \delta\lambda$, однако можно принять, что величины $\delta\eta, \delta\lambda$ примерно одинаковы для продуктов сгорания рассмотренного топлива.

4.2. Применение приближенных формул

Оценку погрешности коэффициента вязкости продуктов сгорания можно выполнить по погрешностям потенциальных параметров компонентов:

$$\Delta \ln \eta = \sum \left| \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \sigma_q} \right) \Delta \ln \sigma_q \right| + \sum \left| \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial \ln \epsilon/k_q} \right) \Delta \ln (\epsilon/k_q) \right|. \quad (14.13)$$

При вычислении коэффициента вязкости по строгим формулам молекулярно-кинетической теории (8.16) — (8.18) расчет производных становится чрезвычайно сложным. Поэтому более удобно применять приближенные формулы вида (8.23) и (8.24). Хотя погрешность расчета коэффициента вязкости с использованием приближенных формул, как следует из таблиц 8.2—8.5, может составлять несколько процентов, погрешность производных, как можно заключить из этих же таблиц, значительно меньше.

Таким образом, на основании формул (8.23) и (14.5), можно записать:

$$|\Delta \ln \eta| = \left| \frac{d \ln \Omega^{2,2}}{d \ln T^*} \Delta \ln (\epsilon/k) \right| + 2 |\Delta \ln \sigma|. \quad (14.14)$$

При этом расчет погрешностей потенциальных параметров смеси $\Delta \ln \sigma$ и $\Delta \ln \epsilon/k$ выполняется подстановкой выбранных и измененных величин $\sigma_q, (\epsilon/k)_q$ в выражения (8.24) и (8.25). Можно показать, что при $\epsilon/k \approx 200$ и $T = 3000^\circ \text{K}$ выражение (14.14) трансформируется в выражение (14.12) при одинаковых

для всех компонентов значений $\Delta \ln \sigma_q, \Delta \ln \epsilon/k_q$, равных соответственно $\Delta \ln \sigma$ и $\Delta \ln \epsilon/k$.

В таблице 14.2 в качестве примера для продуктов сгорания топлива $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ при $\alpha_{\text{ок}} = 0,8$ и $p_{\text{сo}} = 15,0 \text{ МН/м}^2$ ($T_{\text{сo}} = 3456^\circ \text{K}$)

Таблица 14.2

Оценка точности расчета погрешностей по приближенному методу

H ₂ , O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, N ₂ , NO		O, H, OH		$\delta\eta, \%$	$\sigma\eta, \%$
$\delta\sigma, \%$	$\delta(\epsilon/k), \%$	$\delta\sigma, \%$	$\delta(\epsilon/k), \%$		
5	0	0	0	9,0	9,0
10	0	0	0	16,8	16,8
20	0	0	0	29,7	29,8
0	10	0	0	0,9	1,4
0	20	0	0	2,6	2,6
0	50	0	0	5,8	5,6
0	0	20	0	1,4	1,4
0	0	50	0	3,7	3,7
0	0	0	50	0,2	0,2
0	0	0	100	0,4	0,4
10	20	20	100	20,4	20,4

приведены результаты оценки относительных погрешностей $\delta\eta_1$ по формуле (14.14) и непосредственными расчетами по формулам (8.16) — (8.18) с исходными и измененными величинами потенциальных параметров σ_q и $(\epsilon/k)_q$ (погрешность $\delta\eta_2$ в таблице). Значения относительных погрешностей $\delta\sigma_q$ и $\delta(\epsilon/k)_q$ назначались произвольно в диапазоне 5—50%, большие значения погрешностей принимались для атомов и свободных радикалов. Равновесный состав продуктов сгорания приведен в таблице 14.3.

Таблица 14.3

Равновесный состав продуктов сгорания

Ком-понент	x_q	Ком-понент	x_q
H ₂	$0,7059 \cdot 10^{-1}$	N ₂	0,2887
O ₂	$0,5072 \cdot 10^{-2}$	NO	$0,7499 \cdot 10^{-2}$
CO	0,1391	H	$0,1174 \cdot 10^{-1}$
CO ₂	$0,8590 \cdot 10^{-1}$	O	$0,2503 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	0,3581	OH	$0,3068 \cdot 10^{-1}$

Как видно, точность оценки погрешностей свойств переноса по приближенным формулам является вполне приемлемой. Собственно расчеты не являются сложными и могут, при необходимости, выполняться вручную.

Иногда для индивидуальных веществ представляется возможным более надежно оценить погрешности $\delta\eta_q\%$, нежели погрешности $\Delta \ln \sigma_q$ и $\Delta \ln (\epsilon/k_q)$. В этом случае расчет может быть основан на разложении в ряд Тэйлора приближенной формулы (14.11).

В таблице 14.4 приведены относительные погрешности коэффициента вязкости, обусловленные применением зависимости (14.11), а не строгих формул молекулярно-кинетической теории (8.16)—(8.18). Эти погрешности

Таблица 14.4

Относительная погрешность коэффициента вязкости, обусловленная применением зависимости (14.11)

Топливо	$\alpha_{ок}$		
	0,6	0,8	1,0
$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$	0,3	1,1	1,4
$F_2 + H_2$	-1,7	-0,6	-0,2
$F_2 + NH_3$	-1,2	-0,5	-0,2
$ClF_3 + N_2H_4$	-0,7	-0,5	-0,4
$OF_2 + B_2H_6$	-2,8	-1,8	-1,2

невелики, поэтому можно считать допустимым применение формулы (14.11) для оценок влияния погрешностей индивидуальных веществ.

Из зависимости (14.11) следует выражение для относительной погрешности коэффициента вязкости:

$$|\delta\eta| = \frac{\eta}{\mu} \sum_q \frac{\mu_q x_q}{\eta_q} |\delta\eta_q|. \quad (14.15)$$

Как показали расчеты, точность расчетов по формуле (14.15) вполне приемлема.

Оценка погрешности коэффициента теплопроводности является более сложной и неопределенной, чем коэффициента вязкости. На основании результатов расчетов работы [9], а также данных таблицы 14.1 погрешность коэффициента теплопроводности в Справочнике принято оценивать по формуле вида:

$$|\delta\lambda\%| = (1,0 \div 1,2) |\delta\eta\%|. \quad (14.16)$$

Таким образом, основу расчета величин погрешностей свойств переноса составляет определение значения $\delta\eta$.

В настоящем Справочнике для этих целей используются формулы (14.14) и (14.15), а в некоторых случаях их комбинация.

Глава XV

ТОЧНОСТЬ ЭКСТРАПОЛИРОВАННЫХ И ИНТЕРПОЛИРОВАННЫХ ПАРАМЕТРОВ

В этой главе оценивается точность экстраполированных и интерполированных параметров, приведены некоторые результаты оценок в виде таблиц, даны соответствующие рекомендации.

При проведении оценок точности независимые параметры в исходных точках (давление на входе в сопло p_{co}^0 и степень расширения газов ϵ^0) выбирались такими же, как и в таблицах Справочника. Величины p_{co} и ϵ , для которых определялись экстраполированные или интерполированные параметры, во всех случаях назначались примерно в середине интервала исходных значений p_{co}^0 и ϵ^0 . Оценка точности производилась сопоставлением экстраполированных или интерполированных параметров с результатами термодинамического расчета.

§ 1. ИНТЕРПОЛЯЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В этом разделе приводятся результаты оценки точности интерполяции параметров степенными полиномами вида (13.33):

$$y = a_0 + a_1 \bar{x} + a_2 \bar{x}^2 + a_3 \bar{x}^3,$$

где $x = \ln p_{co}$ или $\ln \epsilon$.

Эти оценки выполнены для случая интерполяции температуры торможения на входе в сопло T_{co} , расходного комплекса β , удельной f и относительной площади F , удельного импульса в пустоте I_s^n . Интерполяция производилась в случае использования топлив: $O_2 + H_2$, $O_2 + \text{керосин}$, $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок} = 0,6 - 1,1$.

Параметры T_{co} , β , I_s^n , f , $\bar{F}$ интерполировались для значений давления p_{co} , выбранных равными 9 (исходные давления $p_{co}^0 = 10$ и 15), 12 (исходные давления 10 и 15) и 19 $МН/м^2$ (исходные давления 15 и 25 $МН/м^2$) при $\epsilon = 500$, 1000 и 3000. Параметры I_s^n , f , $\bar{F}$ интерполировались также для значений степени расширения газов ϵ , равных 700 (исходные $\epsilon^0 = 500$ и 1000) и 1750 (исходные $\epsilon^0 = 1000$ и 3000) при $p_{co} = 10$, 15 и 25 $МН/м^2$.

Результаты этих оценок показали, что погрешность интерполированных параметров не превосходит следующих значений:

при интерполяции по давлению на входе в сопло p_{co} ($\epsilon = \text{const}$): $\Delta T_{co} \leq 2^\circ \text{K}$, $\Delta \beta \leq 1 \text{ м/сек}$, $\Delta f \leq 0,02 \text{ см}^2 \text{ сек/кг}$, $\Delta \bar{F} \leq 0,01$, $\Delta I_s^n \leq 2 \text{ м/сек}$;

при интерполяции по степени расширения газов ϵ ($p_{co} = \text{const}$): $\Delta f \leq 0,02 \text{ см}^2 \text{ сек/кг}$, $\Delta \bar{F} \leq 0,01$, $\Delta I_s^n \leq 2 \text{ м/сек}$.

Следовательно, точность интерполяции рассмотренных параметров при применении таблиц настоящего Справочника приемлема для практических расчетов.

§ 2. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Рассмотрена оценка погрешности параметров T_{co} , β , I_s^n и $\bar{F}$, найденных по экстраполяционным зависимостям гл. XI. Экстраполяция производилась как по изменению одного независимого параметра (например, p_{co} , i_T , ϵ , $\bar{F}$), так и по изменению нескольких независимых параметров одновременно.

В качестве типичного примера в таблице 15.1 приведены результаты экстраполяции этих параметров по давлению на входе в сопло p_{co} и энтальпии топлива $i_T = i_{co}$ при $\epsilon = \text{const}$ в случае топлива $O_2 + H_2$ при $\alpha_{ок} = 0,6$. В качестве исходных величин p_{co}^0 приняты значения 5, 15 и 25 МН/м^2 ; значения давлений p_{co} , для которых методом экстраполяции найдены характеристики T_{co} , β , I_s^n , $\bar{F}$, составляют 9 и 19 МН/м^2 . Для оценки точности экстраполяции по энтальпии топлива использовались результаты термодинамического расчета при следующих значениях энтальпий компонентов:

1) $i_{O_2} = i_{H_2} = 0$ (газообразные компоненты топлива), т. е. $i_{co} = 0$;

2) $i_{O_2} = -418,4 \text{ кДж/кг}$, $i_{H_2} = -3837 \text{ кДж/кг}$ (компоненты топлива в жидком состоянии),

т. е. $i_{co} = -1000,6 \text{ кДж/кг}$. В первом случае параметры продуктов сгорания топлива при $i_{co} = 0$ использовались в качестве исходных для экстраполяции параметров при $i_{co} = -1000,6 \text{ кДж/кг}$; во втором случае определялись экстраполированные значения параметров при $i_{co} = 0$ по параметрам при $i_{co} = -1000,6 \text{ кДж/кг}$.

Принятые значения энтальпии i_{co} и давления p_{co} представлены в таблице в виде дроби; исходные параметры имеют верхний индекс нуля. Например, дробь $p_{co}^0/p_{co} = 15/9$ означает: исходное давление $p_{co}^0 = 15 \text{ МН/м}^2$, давление, для которого определяются экстраполированные параметры, $p_{co} = 9 \text{ МН/м}^2$.

Результаты расчетов в таблице 15.1 также представлены в виде дроби. В знаменателе дроби дано изменение параметра при переходе от исходной точки в точку, для которой определяются экстраполированные значения, а числитель — погрешность параметра. Например, для случая комплекса β при $p_{co}^0/p_{co} = 5/9$ и $i_{co}/i_{co}^0 = -1000,6/0$ приведена дробь 8/63, где 63 м/сек — изменение β при изменении p_{co}^0 от 5 до 9 МН/м^2 и i_{co}^0 от 0 до $-1000,6 \text{ кДж/кг}$; 8 м/сек — погрешность экстраполированной величины β по сравнению с ее значением при $p_{co} = 9 \text{ МН/м}^2$, $i_{co} = -1000,6 \text{ кДж/кг}$.

Материалы таблицы 15.1, а также результаты работы [11] свидетельствуют о приемлемой точности экстраполяции по энтальпии топлива при применении таблиц настоящего Справочника. Поэтому в дальнейшем анализируется лишь возможность экстраполяции по давлению на входе в сопло p_{co} и степени расширения газов ϵ .

Результаты экстраполяции температуры T_{co} и комплекса β по давлению на входе в сопло p_{co} для различных топлив приведены в таблице 15.2. В таблицах 15.3—15.5 для различных

Таблица 15.1

Экстраполяция по давлению p_{co} и энтальпии топлива i_T в случае топлива $O_2 + H_2$ при $\alpha_{ок} = 0,6$

p_{co}^0/p_{co}	$i_{co}/i_{co}^0 = -1000,6/0$						$i_{co}/i_{co}^0 = 0/-1000,6$					
	T_{co}	β	$\epsilon = 1000$		$\epsilon = 3000$		T_{co}	β	$\epsilon = 1000$		$\epsilon = 3000$	
			I_s^n	$\bar{F}$	I_s^n	$\bar{F}$			I_s^n	$\bar{F}$	I_s^n	$\bar{F}$
5/5	11/130	4/67	7/170	0,02/2,19	3/178	0,01/5,6	13/130	5/67	0/170	0,04/2,19	2/178	0,13/5,6
5/9	24/93	8/63	8/179	0,20/1,69	1/178	0,46/4,4	6/93	3/63	0/179	0,07/1,69	2/178	0,19/4,4
15/15	12/152	4/72	7/172	0,01/1,9	8/180	0,01/4,9	13/152	5/72	8/172	0,02/1,9	7/180	0,06/4,9
15/9	5/181	4/77	7/173	0,08/2,26	8/171	0,13/5,7	24/181	7/77	9/173	0,15/2,26	9/171	0,35/5,7
15/19	16/139	5/70	8/172	0,06/1,75	8/180	0,15/4,7	10/139	4/70	7/172	0,02/1,75	8/180	0,0/4,7
25/25	12/162	4/74	7/172	0,00/1,79	7/179	0,04/4,6	14/162	5/74	7/172	0,01/1,79	9/179	0,01/4,6
25/19	8/175	4/76	7/173	0,05/1,95	7/180	0,09/5,0	20/175	6/76	7/173	0,08/1,95	8/180	0,18/5,0

Экстраполяция температуры T_{co} и комплекса β по давлению на входе в сопло p_{co} .

Топливо	$\alpha_{ок}$	Φ	p_{co}/p_{co}^0			
			12/10	12/15	19/15	19/25
$O_2 + H_2$	0,6	T_{co} β	3/37 2/4	2/29 1/5	0/13 0/2	0/13 0/2
	0,7	T_{co} β	3/56 0/10	2/46 0/7	0/20 0/3	0/22 0/3
$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$	0,8	T_{co} β	0/18 1/3	1/22 1/2	0/22 0/3	0/25 0/3
	0,9	T_{co} β	0/20 0/3	1/25 0/4	1/25 1/9	1/30 0/4
	1,0	T_{co} β	1/21 0/3	0/24 0/4	0/26 0/4	0/30 0/4
$F_2 + NH_3$	0,9	T_{co} β	0/34 1/4	0/41 1/6	0/44 1/5	0/50 1/7
	1,0	T_{co} β	0/36 0/0,5	0/44 0/6	0/47 0/6	1/54 0/7
	1,1	T_{co} β	1/35 0/5	0/43 1/6	0/46 1/5	0/52 1/7

Таблица 15.3

Экстраполяция I_s^n и $\bar{F}$ по давлению на входе в сопло p_{co} и степени расширения ε в случае топлива $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок}=0,6$

p_{co}/p_{co}^0	Φ	$\varepsilon/\varepsilon^0$						
		500/500	700/500	700/1000	1000/1000	1750/1000	1750/3000	3000/3000
5/5	I_s^n	—	2/44	2/42	—	5/58	4/49	—
	$\bar{F}$	—	0,01/10,5	0,01/14,5	—	0,03/31,86	0,04/45,84	—
9/5	I_s^n	0/2	2,45	3/41	0/1	6/59	5/48	0/1
	$\bar{F}$	0,03/0,2	0,03/10,3	0,03/14,7	0,05/0,33	0,03/31,36	0,04/46,34	0,15/0,7
15/15	I_s^n	—	2/43	2,42	—	5/58	3/48	—
	$\bar{F}$	—	0,01/9,53	0,00/4,31	—	0,03/31,56	0,04/45/41	—
9/15	I_s^n	0/1	1/42	3/43	0/1	5/57	4/49	0/1
	$\bar{F}$	0,03/0,15	0,02/10,65	0,01/14,07	0,02/0,24	0,0/31,93	0,0/45,04	0,10/0,6
19/15	I_s^n	1/1	1/44	2/41	0/0	5/58	4/48	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,05	0,01/10,39	0,0/14,39	0,0/0,1	0,02/32,42	0,02/45,55	0,03/0,2
25/25	I_s^n	—	2/43	2/42	—	5/58	3/48	—
	$\bar{F}$	—	0,01/9,58	0,01/4,27	—	0,02/31,47	0,06/45,3	—
19/25	I_s^n	0/0	2,43	2/41	1/1	5,57	4/49	0/1
	$\bar{F}$	0,0/0,06	0,0/10,5	0,0/14,19	0,01/0,1	0,01/31,62	0,04/45,15	0,01/0,2

Экстраполяция I_s^n и $\bar{F}$ по давлению на входе в сопло p_{co}
и степени расширения ε , топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок} = 0,8$

p_{co}/p_{co}^0	Φ	$\varepsilon/\varepsilon^0$						
		500/500	700/500	700/1000	1000/1000	1750/1000	1750/3000	3000/3000
10/10	I_s^n	—	1/36	1/35	—	3/50	3/43	—
	$\bar{F}$	—	0,03/11,94	0,3/16,6	—	0,15/37,48	0,11/55,5	—
12/10	I_s^n	0/1	1/37	1/34	0/1	3/51	2/42	0/1
	$\bar{F}$	0,0/0,12	0,04/11,79	0,04/16,75	0,01/0,20	0,17/36,18	0,11/55,8	0,06/0,40
15/15	I_s^n	—	1/36	0/34	—	3/50	3/43	—
	$\bar{F}$	—	0,03/11,87	0,03/16,50	—	0,11/37,21	0,07/55,2	—
12/15	I_s^n	0/1	1/35	0/35	0/10	2/50	2/43	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,14	0,05/12,05	0,03/16,32	0,0/0,23	0,16/37,61	0,12/54,8	0,06/0,6
19/15	I_s^n	0/1	2/36	1/34	0/1	3/51	3/42	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,13	0,04/11,69	0,03/16,68	0,01/0,23	0,04/37,91	0,18/55,5	0,14/0,5
25/25	I_s^n	—	2/35	2/35	—	3/50	3/42	—
	$\bar{F}$	—	0,02/11,78	0,03/16,39	—	0,14/36,91	0,10/54,8	—
19/25	I_s^n	0/1	2/34	2/36	0/1	3/51	3/43	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,15	0,03/11,97	0,03/16,20	0,0/0,25	0,16/37,39	0,12/54,4	0,02/0,6

Таблица 15.5

Экстраполяция I_s^n и $\bar{F}$ по давлению на входе в сопло p_{co}
и степени расширения ε , топливо $NH_3 + F_2$, $\alpha_{ок} = 1,0$

p_{co}/p_{co}^0	Φ	$\varepsilon/\varepsilon^0$						
		500/500	700/500	700/1000	1000/1000	1750/1000	1750/3000	3000/3000
10/10	I_s^n	—	2/37	2/35	—	4/48	3/39	—
	$\bar{F}$	—	0,01/9,72	0,00/13,18	—	0,02/28,68	0,03/40,64	—
12/10	I_s^n	0/2	2/38	2/34	0/1	5/49	3/38	0/1
	$\bar{F}$	0,00/0,24	0,00/9,42	0,01/13,48	0,01/0,39	0,01/28,10	0,02/41,22	0,03/0,90
15/15	I_s^n	—	2/36	2/35	—	5/47	3/39	—
	$\bar{F}$	—	0,01/9,59	0,00/12,98	—	0,02/28,26	0,02/40,02	—
12/15	I_s^n	0/2	2/34	2/37	0/2	4/46	3/40	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,29	0,01/9,95	0,01/12,62	0,02/0,47	0,09/27,96	0,01/39,32	0,01/1,0
19/15	I_s^n	0/2	2/38	2/33	0/2	4/49	2/37	1/2
	$\bar{F}$	0,00/0,29	0,01/9,22	0,00/13,35	0,01/0,47	0,01/27,56	0,01/40,72	0,06/1,0
25/25	I_s^n	—	2/36	2/34	—	3/48	3/38	—
	$\bar{F}$	—	0,00/9,42	0,01/12,77	—	0,02/27,77	0,01/49,30	—
19/25	I_s^n	0/2	2/34	2/36	0/1	4/46	2/40	0/1
	$\bar{F}$	0,01/0,32	0,02/9,83	0,01/12,35	0,01/0,52	0,00/28,55	0,01/38,52	0,06/1,2

топлив приведены результаты экстраполяции удельного импульса в пустоте I_s^n и относительной площади $\bar{F}$ по давлению на входе в сопло p_{co} и степени расширения газов ε . Форма

представления численных величин аналогична таблице 15.1. В этих таблицах при $p_{co} = p_{co}^0$ приводятся результаты экстраполяции по ε , а при $\varepsilon = \varepsilon^0$ — результаты экстраполяции по p_{co} .

В остальных разделах таблицы представлены результаты экстраполяции как по давлению p_{co} , так и по степени расширения ϵ .

Как следует из таблиц 15.1—15.5, точность экстраполяции указанных параметров по давлению p_{co} , i_{co} и ϵ вполне приемлема для инженерных расчетов при применении таблиц термодинамических свойств продуктов сгорания, приведенных в настоящем Справочнике.

§ 3. ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ И ИНТЕРПОЛЯЦИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВА

Для численного определения производных характеристик продуктов сгорания по содержанию примесей использовались результаты непосредственного термодинамического расчета. Расчет выполнялся для случая топлив номинального (исходного) химического состава

($g_0=0$) и топлив с содержанием примесей $g_i=0,5, 1, 3, 5\%$ ($i=1, 2, 3, 4$). Величины производных φ' определялись по разности характеристик продуктов сгорания φ при g_i и $g_0=0$ соответственно:

$$\varphi'_i = \frac{\varphi_i - \varphi_0}{\Delta g_i} = \frac{\varphi_i - \varphi_0}{g_i - g_0}. \quad (15.1)$$

Следовательно, точное (т. е. найденное термодинамическим расчетом) значение характеристики φ составит:

$$\varphi_i = \varphi_0 + \varphi'_i \Delta g_i. \quad (15.2)$$

Интерполированное или экстраполированное значение характеристики $\bar{\varphi}_i$ определяется по зависимости:

$$\bar{\varphi}_i = \varphi_0 + \varphi'_j \Delta g_i \quad (15.3)$$

При $j \leq i$ получается экстраполированное значение φ_i , при $j > i$ — интерполированное.

Таблица 15.6

Топливо $O_2 + \text{керосин}$

$\alpha_{ок}$	p_{co}		7				15			
	φ'		φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4
0,7	T_{co}		—2046	—1947	—1917	—1988	—2412	—2301	—2267	—2345
	β		—372,9	—358,2	—364,9	—390,7	—428,8	—414,9	—424,6	—452,8
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—1642	—1646	—1683	—1726	—1688	—1690	—1725	—1766
		$\bar{F}$	—29,74	—30,25	—30,00	—29,17	—26,74	—27,24	—27,04	—26,28
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1969	—1972	—2003	—2038	—1997	—2000	—2029	—2062
		$\bar{F}$	—188,1	—190,1	—185,7	—178,3	—170,3	—172,5	—168,5	—161,6
0,8	T_{co}		—1356	—1244	—1159	—1177	—1606	—1475	—1376	—1399
	β		—205,1	—179,3	—161,1	—166,7	—236,4	—209,2	—191,4	—199,2
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—1184	—1183	—1233	—1294	—1275	—1271	—1314	—1371
		$\bar{F}$	—40,85	—42,16	—43,15	—42,81	—37,93	—39,22	—38,99	—39,52
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1665	—1667	—1706	—1754	—1720	—1720	—1756	—1800
		$\bar{F}$	—307,6	—312,9	—309,8	—300,5	—280,4	—286,2	—284,2	—275,8
0,9	T_{co}		—1004	—895,9	—790,0	—778,8	—1174	—1048	—924,7	—912,3
	β		—142,7	—112,0	—81,54	—76,65	—161,6	—129,0	—96,58	—91,87
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—482,5	—469,4	—523,8	—615,3	—594,2	—583,3	—648,1	—741,6
		$\bar{F}$	—16,75	—19,13	—26,17	—32,37	—22,19	—24,95	—32,25	—37,28
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1169	—1171	—1234	—1308	—1263	—1262	—1319	—1388
		$\bar{F}$	—447,4	—457,1	—457,8	—447,5	—414,3	—424,0	—424,4	—414,5

Погрешность интерполяции или экстраполяции равна:

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \bar{\varphi}_i = (\varphi'_i - \varphi'_j)\Delta g_i. \quad (15.4)$$

В таблице 15.6 приведены величины φ'_i для случая продуктов сгорания топлива $O_2 + \text{керосин}$ при различном весовом содержании жидкого азота ($N_{2ж}$) в окислителе. Расчеты выполнены при $\alpha_{ок} = 0,7 - 0,9$, $p_{co} = 7$ и 15 МН/м^2 , $\epsilon_a = 300$ и 3000 . Анализ табличных данных с привлечением формулы (15.4) приводит к следующим погрешностям: $\Delta T_{co} \leq 13^\circ \text{К}$, $\Delta\beta \leq 3 \text{ м/сек}$; $\Delta I_s^n \leq 8 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 0,8$ при $\epsilon_a = 300$; $\Delta I_s^n \leq 8 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 0,5$ при $\epsilon_a = 3000$.

Аналогичные данные приведены для топлив $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ (таблица 15.7 — примесь во-

ды в окислителе, таблица 15.8 — примесь воды в горючем) и $98\% \text{ H}_2O_2 + \text{B}_6\text{H}_9$ (таблица 15.9 — примесь воды в окислителе, таблица 15.10 — примесь углеводородов в горючем).

Оценка погрешностей интерполяции или экстраполяции по формуле (15.4) приводит к значениям:

1. Топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$

а. Примесь воды в окислителе: $\Delta T_{co} \leq 12,8^\circ \text{К}$, $\Delta\beta \leq 4 \text{ м/сек}$, $\Delta I_s^n \leq 26 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 1,3$ при $\epsilon_a = 300$; $\Delta I_s^n \leq 15 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 6,1$ при $\epsilon_a = 3000$.

б. Примесь воды в горючем: $\Delta T_{co} \leq 3,9^\circ \text{К}$, $\Delta\beta \leq 5 \text{ м/сек}$, $\Delta I_s^n \leq 10 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 0,5$ при $\epsilon_a = 300$; $\Delta I_s^n \leq 7 \text{ м/сек}$, $\Delta \bar{F} \leq 2,2$ при $\epsilon_a = 3000$

Таблица 15.7

Топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$

$\alpha_{ок}$	p_{co}	7				15			
	φ'	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4
0,8	T_{co}	—2441	—2566	—2575	—2697	—2779	—2808	—2935	—3074
	β	—366,0	—375,0	—413,7	—456,5	—432,2	—442,6	—485,8	—531,6
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—1641	—1650	—1685	—1719	—1679	—1688	—1720
		$\bar{F}$	—25,19	—24,81	—23,30	—21,81	—22,10	—21,74	—20,31
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1893	—1899	—1925	—1951	—1915	—1922	—1946
		$\bar{F}$	—148,4	—146,2	—137,3	—128,8	—131,1	—128,9	—120,5
0,9	T_{co}	—1919	—1932	—1992	—2063	—2134	—2151	—2224	—2312
	β	—189,2	—193,6	—213,8	—238,5	—222,3	—227,8	—252,7	—282,8
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—1407	—1421	—1477	—1528	—1466	—1479	—1531
		$\bar{F}$	—40,19	—39,65	—37,53	—35,50	—36,45	—35,94	—38,92
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1774	—1784	—1823	—1859	—1810	—1819	—1855
		$\bar{F}$	—250,3	—246,7	—233,0	—220,1	—228,5	—225,1	—212,1
1,0	T_{co}	—1673	—1678	—1704	—1736	—1823	—1829	—1860	—1899
	β	—112,3	—114,1	—122,6	—133,3	—129,2	—131,4	—141,5	—154,2
	$\epsilon = 300$	I_s^n	—546,1	—634,4	—899,2	—1051	—618,2	—731,2	—991,0
		$\bar{F}$	—22,38	—30,98	—47,30	—48,86	—25,28	—35,76	—47,78
	$\epsilon = 3000$	I_s^n	—1308	—1380	—1521	—1607	—1365	—1434	—1570
		$\bar{F}$	—504,8	—476,4	—417,4	—381,5	—476,1	—447,2	—389,4

Топливо $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$

$\alpha_{ок}$	p_{co}	7				15			
	φ'	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4	φ'_1	φ'_2	φ'_3	φ'_4
0,8	T_{co}	-376,0	-383,3	-413,1	-444,1	-388,5	-346,7	-380,4	-415,8
	β	-335,5	-337,1	-344,5	-352,2	-320,5	-322,4	-330,6	-339,1
	$\varepsilon \approx 300$	I_s^n	-184,7	-186,2	-191,6	-197,5	-175,0	-176,2	-180,9
		$\bar{F}$	12,80	12,90	13,27	13,68	11,95	12,03	12,38
	$\varepsilon \approx 3000$	I_s^n	-120,1	-121,2	-124,8	-128,7	-114,6	-115,3	-118,6
		$\bar{F}$	75,02	75,60	77,86	80,36	69,90	70,40	72,50
0,9	T_{co}	-707,1	-714,3	-743,4	-773,5	-738,0	-746,4	-780,7	-816,2
	β	-401,7	-402,7	-409,4	-416,4	-402,2	-403,8	-411,8	-419,9
	$\varepsilon \approx 300$	I_s^n	-285,4	-289,4	-304,1	-322,2	-268,7	-272,2	-285,9
		$\bar{F}$	19,02	19,25	20,14	21,21	17,97	18,19	19,05
	$\varepsilon \approx 3000$	I_s^n	-178,8	-181,3	-190,2	-201,1	-169,0	-171,1	-179,5
		$\bar{F}$	116,8	118,2	123,7	130,4	110,2	111,5	116,8
1,0	T_{co}	-926,8	-933,6	-961,6	-990,7	-1007	-1015	-1048	-1082
	β	-434,0	-434,9	-441,4	-447,9	-445,9	-447,1	-454,6	-462,1
	$\varepsilon \approx 300$	I_s^n	-981,0	-1020	-1116	-1175	-1019	-1035	-1105
		$\bar{F}$	-10,62	-13,61	-19,13	-20,89	-11,91	-15,26	-19,99
	$\varepsilon \approx 3000$	I_s^n	-1394	-1428	-1489	-1527	-1425	-1457	-1517
		$\bar{F}$	-243,3	-231,5	-210,5	-199,8	-230,0	-217,6	-196,4

2. Топливо 98% $H_2O_2 + B_5H_9$

а. Примесь воды в окислителе: $\Delta T_{co} \leq 2,2^\circ K$, $\Delta \beta \leq 9$ м/сек, $\Delta I_s^n \leq 2$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 0,5$ при $\varepsilon_a = 300$; $\Delta I_s^n \leq 1$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 3,6$ при $\varepsilon_a = 3000$.

б. Примесь углеводородов в горючем: $\Delta T_{co} \leq 4,2^\circ K$, $\Delta \beta \leq 6$ м/сек, $\Delta I_s^n \leq 1$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 0,5$ при $\varepsilon_a = 300$; $\Delta I_s^n \leq 5$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 2,5$ при $\varepsilon_a = 3000$.

Проведенные расчеты показали, что обычно максимальные погрешности получаются при экстраполяции параметров для случая топлива с максимальным содержанием примесей ($g_i = 5\%$) и при использовании значений производных, найденных по результатам расчетов для случая топлив с минимальным ($g_i = 0,5\%$) содержанием примесей в компонентах. Од-

нако эти максимальные погрешности экстраполяции являются приемлемыми.

Следует отметить, что весовые содержания примесей, а, следовательно, и максимальные погрешности экстраполяции (интерполяции) в большинстве случаев являются значительно меньшими, чем приведенные. Например, при экстраполяции параметров продуктов сгорания топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при максимальном весовом содержании воды в окислителе, равном 1%, получаем существенно меньшие значения погрешностей: $\Delta T_{co} \leq 0,3^\circ K$, $\Delta \beta \leq 0,1$ м/сек, $\Delta I_s^n \leq 1$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 0,1$ при $\varepsilon_a = 300$, $\Delta I_s^n \leq 1$ м/сек, $\Delta \bar{F} \leq 0,3$ при $\varepsilon_a = 3000$.

В таблицах 15.11 и 15.12 (топливо 98% $H_2O_2 + B_5H_9$) приведены производные φ'_i от суммарной весовой доли конденсированных

Топливо 98% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{V}_5\text{H}_9$

$\alpha_{\text{ок}}$	$p_{\text{со}}$	7				15			
	Φ'	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4
0,2	$T_{\text{со}}$	—295,0	—296,2	—300,7	—305,2	—357,8	—359,3	—365,0	—370,7
	β	—148,2	—148,9	—150,3	—150,2	—179,5	—181,2	—183,9	—184,9
	$\varepsilon = 300$	I_s^n	—327,1	—324,6	—323,6	—327,7	—358,4	—354,9	—355,1
		$\bar{F}$	—1,047	—1,154	—1,411	—1,603	—1,055	—1,189	—1,484
	$\varepsilon = 3000$	I_s^n	—428,2	—428,7	—438,2	—450,6	—491,9	—492,0	—502,7
		$\bar{F}$	—60,93	—63,07	—70,77	—78,79	—81,28	—83,76	—91,85
0,3	$T_{\text{со}}$	—2210	—2215	—2234	—2254	—2330	—2334	—1175	—871,1
	β	—565,7	—568,0	—338,3	—167,7	48,59	43,35	—93,25	—130,0
	$\varepsilon = 300$	I_s^n	—398,5	—394,6	—388,8	—381,6	—367,4	—365,5	—362,1
		$\bar{F}$	9,593	9,529	4,449	0,5238	—4,701	—4,694	—2,236
	$\varepsilon = 3000$	I_s^n	—445,1	—444,8	—451,1	—449,6	—439,7	—442,7	—450,0
		$\bar{F}$	47,40	47,27	7,425	—24,96	—66,10	—66,53	—52,43
0,4	$T_{\text{со}}$	—2115	—2121	—2143	—2165	—2254	—2259	—2277	—2293
	β	—468,6	—472,0	—481,5	—491,3	—490,6	—493,9	—502,6	—511,3
	$\varepsilon = 300$	I_s^n	—667,2	—664,5	—661,2	—655,8	—640,3	—637,6	—634,2
		$\bar{F}$	9,539	9,521	9,530	9,494	8,676	8,647	8,613
	$\varepsilon = 3000$	I_s^n	—679,6	—677,9	—675,9	—675,9	—666,3	—664,6	—662,7
		$\bar{F}$	56,20	56,07	55,76	55,38	50,40	50,17	49,51

продуктов сгорания на входе в сопло z_c , в критическом сечении z_* и в выходном сечении сопла z_a при $\varepsilon=300$ и 3000.

В таблице 15.11 приведены значения производных в случае примеси воды в окислителе, а в таблице 15.12 — в случае примеси углеводородов в горючем.

Анализ табличных данных с привлечением зависимости (15.4) приводит к следующим погрешностям.

а. Примесь воды в окислителе:
 $\Delta z_c \leq 0,01$, $\Delta z_* \leq 0,001$, $\Delta z_a \leq 0,001$ ($\varepsilon=300$),
 $\Delta z_a \leq 0,004$ ($\varepsilon=3000$);

б. Примесь углеводородов в горючем:
 $\Delta z_c \leq 0,002$, $\Delta z_* \leq 0,0004$, $\Delta z_a \leq 0,003$ ($\varepsilon=300$),
 $\Delta z_a \leq 0,01$ ($\varepsilon=3000$).

§ 4. НЕКОТОРЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Некоторые данные по оценке точности интерполяции и экстраполяции по давлению на входе в сопло, энтальпии и степени расширения газов ε приводятся в работе [11]. Большой материал получен при подготовке настоящего Справочника. Результаты этих расчетов позволяют сделать следующие выводы.

Точность экстраполяции по энтальпии топлива вполне приемлема для оценки влияния подогрева или охлаждения компонентов топлива, а также для оценки последствий неполного горения и независимого охлаждения камеры сгорания. Например, погрешность определения I_s^n по экстраполяционным формулам составляет менее 10 м/сек при изменении

энтальпии топлива $O_{2ж} + H_{2ж}$ вследствие подачи его компонентов в газообразном, а не жидком состоянии (см. таблицу 15.1).

Приемлемая точность экстраполяции по давлению p_{co} или степени расширения газов ϵ получается при изменении p_{co} или ϵ примерно в 10 раз. В этом случае погрешность определения I_s^n и β обычно менее 10 м/сек, температур T_{co} , T_a — менее 20°K.

Экстраполяция по содержанию примесей

в топливе в большинстве случаев дает необходимую точность ($\Delta I_s^n \leq 10$ м/сек) лишь при относительно небольшом (1—3%) изменении содержания примесей в компонентах топлива.

В данном Справочнике сетка параметров p_{co} и ϵ выбрана таким образом, чтобы применение методов экстраполяции и интерполяции обеспечивало упомянутую выше точность в определении основных характеристик (I_s^n , β , T_{co} , $\bar{F}_a$).

Таблица 15.10

Топливо 98% $H_2O_2 + B_5H_9$

$\alpha_{ек}$	p_{co}	7				15			
	Φ'	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4
0,2	T_{co}	—376,0	—377,6	—383,7	—383,2	—442,4	—444,3	—451,4	—458,4
	β	—27,95	—28,90	—31,46	—39,54	—23,77	—25,94	—30,28	—32,96
	$\epsilon \approx 300$	I_s^n	—128,6	—127,6	—133,3	—143,6	—155,7	—157,3	—163,3
		$\bar{F}$	—37,93	—3,960	—4,485	—4,902	—5,156	—5,303	—6,023
	$\epsilon \approx 3000$	I_s^n	—280,1	—287,3	—317,8	—358,1	—367,7	—373,3	—410,2
		$\bar{F}$	—123,8	—128,8	—150,8	—173,2	—169,0	—175,1	—196,9
0,3	T_{co}	—720,3	—722,3	—729,4	—736,6	—760,9	—762,8	—769,1	—686,5
	β	—135,2	—137,0	—140,3	—13,96	64,18	57,81	52,37	40,51
	$\epsilon \approx 300$	I_s^n	—31,97	—36,96	—43,72	—46,86	—26,20	—31,91	—32,39
		$\bar{F}$	2,764	2,867	2,922	0,1749	—1,673	—1,467	—1,517
	$\epsilon \approx 3000$	I_s^n	—42,59	—42,47	—48,06	—52,93	—36,80	—37,12	—41,71
		$\bar{F}$	18,20	18,13	18,21	—2,106	—16,83	—16,17	—16,02
0,4	T_{co}	—650,5	—653,2	—663,4	—673,8	—676,8	—679,1	—687,8	—696,5
	β	—145,7	—146,9	—152,0	—156,8	—151,3	—152,6	—157,4	—161,8
	$\epsilon \approx 300$	I_s^n	—383,7	—385,2	—391,1	—397,3	—382,9	—384,3	—389,0
		$\bar{F}$	—2,191	—2,184	—2,160	—2,129	—2,681	—2,678	—2,690
	$\epsilon \approx 3000$	I_s^n	—453,6	—455,2	—461,6	—468,4	—459,2	—460,8	—467,5
		$\bar{F}$	—27,52	—27,46	—27,27	—27,10	—31,34	—31,33	—31,32

Топливо: 98% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$

$\alpha_{\text{ок}}$	$p_{\text{со}}$	7				15			
	Φ'	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4
0,2	z_c	1,096	1,098	1,098	1,095	1,069	1,071	1,072	1,068
	z_*	1,050	1,051	1,049	1,045	1,045	1,046	1,043	1,039
	$z_a, \varepsilon=300$	0,7675	0,7667	0,7588	0,7477	0,7032	0,7021	0,6906	0,6762
	$z_a, \varepsilon=3000$	0,4513	0,4435	0,4081	0,3694	0,2853	0,2765	0,2394	0,2034
0,3	z_c	0	0	0	0	0	0	0,8548	1,078
	z_*	0	0	0,4788	0,8512	1,401	1,406	1,400	1,395
	$z_a, \varepsilon=300$	1,129	1,130	1,129	1,130	1,105	1,104	1,096	1,082
	$z_a, \varepsilon=3000$	0,9466	0,9399	0,9186	0,8959	0,8551	0,8464	0,8114	0,7873
0,4	z_c	0	0	0	0	0	0	0	0
	z_*	0	0	0	0	0	0	0	0
	$z_a, \varepsilon=300$	1,107	0,108	1,105	1,103	1,092	1,092	1,087	1,085
	$z_a, \varepsilon=3000$	0,9833	0,9829	0,9777	0,9721	0,9512	0,9503	0,9431	0,9353

Таблица 15.12

Топливо: 98% $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$

$\alpha_{\text{ок}}$	$p_{\text{со}}$	7				15			
	Φ'	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4	Φ'_1	Φ'_2	Φ'_3	Φ'_4
0,2	z_c	0,4445	0,4465	0,4474	0,4099	0,3864	0,3892	0,3895	0,3851
	z_*	0,4878	0,4882	0,4863	0,4814	0,4033	0,4039	0,4008	0,3954
	$z_a, \varepsilon=300$	0,3345	0,3310	0,3104	0,2848	0,2398	0,2335	0,2057	0,1702
	$z_a, \varepsilon=3000$	-0,1060	-0,1278	-0,2226	-0,3255	-0,3705	-0,3941	-0,4890	-0,5710
0,3	z_c	0	0	0	0	0	0	0	0,0650
	z_*	0	0	0	0	0,4046	0,4152	0,4211	0,4198
	$z_a, \varepsilon=300$	0,4525	0,4493	0,4439	0,4404	0,4339	0,4301	0,4276	0,4230
	$z_a, \varepsilon=3000$	0,4217	0,4212	0,4149	0,4082	0,3968	0,3958	0,3891	0,3807
0,4	z_c	0	0	0	0	0	0	0	0
	z_*	0	0	0	0	0	0	0	0
	$z_a, \varepsilon=300$	0,2820	0,2802	0,2724	0,2641	0,2250	0,2228	0,2143	0,2042
	$z_a, \varepsilon=3000$	0,2130	0,2109	0,2018	0,1919	0,1494	0,1468	0,1357	0,1236

ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

Глава XVI

СВЯЗЬ МЕЖДУ РЕАЛЬНЫМИ И ИДЕАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Во второй части Справочника рассмотрены методы расчета основных процессов, осуществляемых в энергетических установках. Совокупность принятых допущений позволила определить идеальные термодинамические характеристики продуктов сгорания.

Действительные процессы в двигателях и установках происходят с заметным отклонением от идеализированных схем, отличаются от расчетных и свойства продуктов сгорания.

Движение продуктов сгорания в общем случае не описывается уравнениями одномерного равновесного изэнтропийного течения. Реальное течение является неоднородным и может сопровождаться неравновесными явлениями, например, энергетической и химической неравновесностью. В двухфазном потоке существенное значение имеет скоростная, температурная и фазовая неравновесность. Как и всякое реальное вещество, продукты сгорания обладают вязкостью, теплопроводностью, излучательной способностью. Они отдают часть тепла в стенки камеры.

Ограниченная информация о качественном составе продуктов сгорания, $p-v-T$ и других свойствах индивидуальных веществ при высоких температурах, механизме и скоростях химических реакций затрудняет получение надежных данных о свойствах рабочего тела. Допущения об идеальности (в смысле уравнения состояния) индивидуальных веществ, а также о химической и энергетической равновесности смеси являются, строго говоря, справедливыми лишь в предельных случаях ($p \rightarrow 0$, бесконечное время пребывания). Поэтому можно ожидать известного несоответствия в рассчитанных и действительных свойствах рабочего тела.

Даже при идеальной организации процессов следует ожидать некоторого несоответствия рассчитанных и действительных термодинамических характеристик. Реальная организация процессов горения и расширения увеличивает это несоответствие. Неполнота горения, неоднородность параметров потока по поперечному сечению камеры, неадиабатность течения — все это может внести заметные поправки в идеальные значения характеристик. Методы определения этих поправок широко представлены как в учебной, так и специальной литературе [17, 812, 910, 913, 918, 1045].

Материалы данной главы являются вводными к четвертой части Справочника. Основные зависимости даются без вывода, подробно они рассматриваются в последующих главах этой части Справочника.

§ 1. ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА

Важнейшей характеристикой продуктов сгорания является удельный импульс в пустоте I_s^n . Поэтому в первую очередь необходимо установить связь между идеальным и ожидаемым реальным значением этой величины.

Уменьшение удельного импульса, которое принято называть потерями удельного импульса, может быть найдено из анализа реальных условий и процессов, имеющих место в двигателе.

1. Неоднородность состава продуктов сгорания

Неоднородное распределение компонентов топлива по поперечному сечению приводит к

неоднородности состава и свойств продуктов сгорания в этом сечении, что обуславливает появление потерь удельного импульса. Величина этих потерь определяется фактической эпюрой распределения компонентов топлива и в некоторых случаях может быть отрицательной (см. гл. XX, § 1).

Общепринятый метод расчета этого вида потерь основан на предположении об изолированности и независимом расширении каждого отдельного макроскопического элемента, характеризующего составом топлива ($\alpha_{ок i}$) и расходной долей g_i . Величина потерь вычисляется по формуле

$$\Delta I_{сж}^n = I_{сж}^n - \sum g_i I_{сж}^n (\alpha_{ок i}), \quad (16.1)$$

где значение $I_{сж}^n$ определяется в результате термодинамического расчета для заданной эпюры распределения компонентов топлива, величины g_i соответствуют фактическому распределению компонентов топлива.

Для двухзонной эпюры распределения компонентов топлива с весовыми долями g_w и $(1 - g_w)$ величина $I_{сж}^n$ определяется так:

$$I_{сж}^n = (1 - g_w) I_{сж}^n (\alpha_{ок, 1-w}) + g_w I_{сж}^n (\alpha_{ок w}). \quad (16.2)$$

Турбулентное перемешивание, сопровождающее реальные процессы в камере, уменьшает влияние неоднородности параметров.

2. Неполное горение

В камере сгорания протекает сложный комплекс процессов; их необходимо организовать таким образом, чтобы обеспечить наибольшую полноту сгорания в камере минимальных размеров при надежной и безопасной работе двигателя.

Вследствие большой сложности комплекса взаимосвязанных процессов в камере сгорания затруднительно создать общую теорию, количественно оценивающую параметры отдельных процессов и их суммарные показатели. Количественные исследования стационарных процессов в камере сгорания позволяют выделить основные явления и построить упрощенную модель процессов.

Например, по современным воззрениям скорость процесса тепловыделения в камере сгорания, в которую оба компонента топлива впрыскиваются в жидкой фазе, лимитируется скоростью испарения жидких капель и перемешивания газообразных компонентов. Время реакций собственно горения при нормальных условиях устойчивой работы камеры сгорания значительно меньше времени испарения и смешения. Приблизительно этими же факторами лимитируется процесс горения в камерах сгорания, выполненных по схеме с дожи-

ганием генераторного газа и подаче одного из компонентов в жидком состоянии.

Для оценки влияния неполноты горения на величину потерь удельного импульса в пустоте предложен ряд моделей расчета. Например, в случае, если лимитирующим фактором в процессе горения является испарение капель компонентов топлива, величину потерь удельного импульса в пустоте можно определить по формуле

$$\Delta I_{стоп}^n = \sum [g_i I_{сж}^n (\alpha_{ок i}) - g_i^{(n)} I_{сж}^n (\alpha_{ок i}^{(n)})]. \quad (16.3)$$

Здесь $g_i^{(n)} = \frac{G_i^{(n)}}{G}$ — весовая доля испаренного топлива, состав которого $\alpha_{ок i}^{(n)}$ определяется количеством испаренных компонентов топлива, подаваемых в камеру в соотношении с коэффициентом избытка окислителя $\alpha_{ок i}$.

Используются и другие модели для оценки характеристик в случае неполного горения.

3. Химическая и энергетическая неравновесность

При понижении температуры потока (например, при течении в сопле) различные внутренние выравнивающие процессы (энергетическая и химическая релаксация) требуют для своего осуществления некоторого конечного времени, прежде чем будет достигнуто равновесие. Если время достижения равновесия того же порядка, что и время пребывания, то возможно отклонение от равновесия, которое может изменить характер потока. Эти так называемые релаксационные эффекты могут наблюдаться всякий раз, когда изменения внешних по отношению к газу условий происходят настолько быстро, что внутренняя структура газа не успевает изменяться.

Для того, чтобы релаксационный процесс отдельной степени свободы оказывал влияние на поток, необходимы два условия: время релаксации должно быть сравнимо со временем пребывания, а изменение энергии, связанное с процессом релаксации, должно составлять заметную часть общего изменения энтальпии газа. С этой точки зрения при времени пребывания $10^{-3} \div 10^{-4}$ сек наиболее важными релаксационными процессами являются процессы диссоциации и рекомбинации, как наиболее «медленные» и приводящие к заметному изменению энергии по сравнению с другими видами релаксации. Однако в некоторых случаях неравновесность процесса обмена энергией между различными видами внутреннего движения молекул может также оказывать заметное влияние (например, релаксация колебательных степеней свободы).

Расчет процессов с учетом всего комплекса происходящих при этом явлений в настоящее время затруднителен. В ряде случаев параметры продуктов сгорания на входе в сопло определяют с учетом неравномерного распределения компонентов топлива и конечной скорости испарения. Эти данные могут быть исходными для расчета процесса расширения с учетом кинетических явлений.

Величина потерь удельного импульса в пустоте определяется расчетом с привлечением уравнений кинетики. В общем случае ее можно определить по формуле:

$$\Delta I_{sn}^n = \sum g_i [I_{sид}^n(\alpha_{оки}) - I_s^n(\alpha_{оки})], \quad (16.4)$$

где величина удельного импульса в пустоте $I_s^n(\alpha_{оки})$ рассчитана для неравновесного течения при $\alpha_{ок} = \alpha_{оки}$. В ряде случаев, когда потери на химическую неравновесность относительно невелики, расчет их может выполняться для среднего по камере сгорания соотношения компонентов.

4. Неравновесное двухфазное течение

Продукты сгорания металлосодержащих топлив в большинстве случаев содержат значительное количество окислов металлов в конденсированном состоянии. Предположение о равновесном ускорении, теплообмене и фазовом равновесии при расширении продуктов сгорания в сопле, принятые в термодинамическом расчете идеальных характеристик, являются приближенными и нуждаются в уточнении для перехода к реальным характеристикам.

Внутренние необратимые процессы, сопровождающие неравновесное двухфазное течение, уменьшают удельный импульс в пустоте.

Величина потерь удельного импульса ΔI_{ss}^n , как показано в гл. XIX, определяется содержанием и размерами частиц конденсата, свойствами газовой и конденсированной фаз продуктов сгорания, геометрией и параметрами двигателя.

5. Трение и теплообмен

Величина потерь удельного импульса на трение и теплообмен обусловлена вязкостью продуктов сгорания и теплоотводом с поверхности соприкосновения продуктов сгорания со стенками. Расчет величины этих потерь выполняется на основе теории пограничного слоя, при этом в качестве исходных данных используются свойства продуктов сгорания пристеночного слоя.

6. Непараллельность истечения

Реальный физический процесс расширения продуктов сгорания лишь приблизительно описывается уравнениями одномерного установившегося течения. Фактически же в выходном сечении сопла имеется сложная эпюра скоростей, направленных непараллельно оси симметрии. Это приводит к потерям удельного импульса.

Величина потерь импульса (потери на рассеяние) ΔI_{sp}^n определяется расчетом двумерного течения в сопле (см. главу XVIII). В большинстве случаев такой расчет выполняется лишь для сверхзвуковой части сопла в предположении плоской поверхности перехода от дозвукового к сверхзвуковому течению. Поэтому расчетная величина потерь удельного импульса ΔI_{sp}^n обычно получается несколько заниженной.

В реальных условиях потери могут быть больше за счет искажения теоретического контура.

7. Неидеальность $p-v-T$ свойств

В большинстве случаев термодинамический расчет основан на $p-v-T$ свойствах идеального газа, термодинамические свойства многих индивидуальных веществ являются приближенными [419]. Во всех случаях желательна оценка степени приближенности результатов, получаемых термодинамическим расчетом. Такая оценка дается в следующей XVII главе Справочника.

* *
*

Таким образом, суммарная величина потерь удельного импульса в пустоте может быть вычислена по формуле:

$$\Delta I_s^n = I_{сид}^n - I_s^n = \Delta I_{ссм}^n + \Delta I_{сгор}^n + \Delta I_{сн}^n + \Delta I_{ss}^n + \Delta I_{стр}^n + \Delta I_{сп}^n, \quad (16.5)$$

или

$$I_s^n = I_{сид}^n - \sum_i \Delta I_{si}^n. \quad (16.6)$$

Важным и принципиальным обстоятельством является взаимная связь между различными видами потерь импульса. Поэтому расчет различного вида потерь должен производиться с учетом их взаимного влияния. Такая схема расчета ожидаемой величины I_s^n для конкретных двигателей на освоенных компонентах принята, например, группой ICRPG в США [812, 918].

Материалы настоящего Справочника, а также соответствующие программы принципов

ально позволяют определять значения I_s^n с учетом потерь и взаимной связи между различными видами потерь. Однако для достижения максимальной общности результатов и сокращения объема табличного материала величины $I_{снл}^n$ и ΔI_s^n в Справочнике приводятся раздельно.

§ 2. КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОТЕРЬ

Наряду с абсолютными отклонениями удельного импульса в пустоте ΔI_{sj}^n широко используются относительные величины: коэффициенты полноты удельного импульса и коэффициенты потерь.

Коэффициент j -го вида потерь удельного импульса ζ_j определяется следующей формулой

$$\zeta_j = \frac{\Delta I_{sj}^n}{I_{снл}^n} = \frac{I_{снл}^n - I_s^n(j)}{I_{снл}^n}, \quad (16.7)$$

где $I_s^n(j)$ — величина удельного импульса, найденная с учетом j -го вида потерь.

На основании (16.6) суммарный коэффициент потерь может быть записан в виде:

$$\zeta_I = \sum \zeta_j. \quad (16.8)$$

Коэффициент полноты удельного импульса φ_j определяется формулой

$$\varphi_j = \frac{I_s^n(j)}{I_{снл}^n} = 1 - \zeta_j. \quad (16.9)$$

Коэффициенты φ_j близки к единице. Это дает основание записать для коэффициента полноты удельного импульса φ_I приближенное равенство:

$$\varphi_I = 1 - \sum \zeta_j = 1 - \sum (1 - \varphi_j) \approx \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_j \dots \varphi_n. \quad (16.10)$$

Обычно коэффициенты φ_j в выражении (16.10) объединяют, записывая это выражение в виде:

$$\varphi_I = \varphi_T \varphi_c. \quad (16.11)$$

Введение коэффициентов φ_T и φ_c , величины которых в ряде случаев могут быть определены экспериментально, основано на следующих соображениях. Неполное сгорание компонентов топлива и другие потери в камере сгорания уменьшают тепловыделение и потенциальную энергию газа (полное давление на входе в сопло p_{co}), используемые при расширении газа в сопле. Это, как упоминалось, приводит к ухудшению характеристик, в частности, к уменьшению удельного импульса в пустоте.

Поскольку величина удельного импульса пропорциональна $\sqrt{R_{co} T_{co}}$, то степень отли-

чия реальных процессов в камере сгорания и докритической части сопла от идеальных, то есть показатель качества реальных процессов, можно оценить величиной

$$\varphi_T = \sqrt{R_{co} T_{co}} / \sqrt{(R_{co} T_{co})_{ид}}, \quad (16.12)$$

где φ_T — коэффициент полноты сгорания, $R_{co} T_{co}$ и $(R_{co} T_{co})_{ид}$ — действительное и теоретическое значение произведения $R_{co} T_{co}$, соответственно.

Однако непосредственное экспериментальное определение величины RT не представляется возможным, поэтому в качестве критерия эффективности камеры сгорания принимается другая величина, во многом зависящая от совершенства процессов и определяемая экспериментально. Такой величиной является расходный комплекс β

$$\beta = \frac{p_{co} F_*}{G}. \quad (16.13)$$

Степень отличия реальных процессов в камере сгорания от теоретических может быть представлена в виде

$$\varphi_\beta = \frac{\beta}{\beta_{ид}}, \quad (16.14)$$

где β — значение комплекса, определенное в эксперименте.

Величина φ_β суммарно характеризует полноту сгорания и потери полного давления в дозвуковой части сопла. С уменьшением полноты сгорания φ_β падает, а с ростом потерь полного давления — растет. При отсутствии необратимых явлений в сопле φ_β достаточно надежно характеризует полноту сгорания. В противном случае, по величине φ_β нельзя судить о совершенстве процесса сгорания. Например, при определении β в условиях $p_{co} = (p_{co})_{ид}$, $F_* = (F_*)_{ид}$ расход G вследствие трения в сопле оказывается заниженным относительно величины $G_{ид}$. В двухфазном потоке с увеличением неравновесности между скоростями газа и частиц в сопле происходит увеличение расхода. Таким образом, в первом случае высокие значения φ_β могут быть и при низком качестве процессов в камере сгорания, но при больших потерях на трение, в то время как во втором случае низкие значения φ_β — при совершенном горении.

Как и удельный импульс в пустоте, расходный комплекс пропорционален $\sqrt{R_{co} T_{co}}$, следовательно, несовершенство процессов в камере сгорания сказывается на β пропорционально $\sqrt{R_{co} T_{co}}$. Необратимые явления в дозвуковой части сопла можно учесть с помощью коэффициента расхода μ_c . Таким образом:

$$\varphi_\beta = \frac{\varphi_T}{\mu_c} \quad (16.15)$$

или

$$\varphi_T = \mu_c \varphi_p, \quad (16.16)$$

где $\mu_c = G/G_{ид}$ при $p_{co} = (p_{co})_{ид}$.

Для определения коэффициента сопла φ_c можно использовать значение коэффициента тяги (тягового комплекса) K_P :

$$K_P = \frac{P_{п}}{p_{co} F_*}. \quad (16.17)$$

Сопоставление последнего с идеальным значением $K_{P_{ид}}$ позволяет записать

$$\varphi_{K_P} = \frac{K_P}{K_{P_{ид}}} = \mu_c \varphi_c. \quad (16.18)$$

Таким образом, при отсутствии взаимосвязи между отклонениями от идеальных процессов в камере сгорания и сопле можно записать

$$\varphi_I = \varphi_T \varphi_c = \varphi_p \varphi_{K_P}, \quad (16.19)$$

где φ_T определяется формулой (16.16), а φ_c — (16.18), либо рассчитывается по (16.5) согласно методам, изложенным в главах XVIII и XIX. Коэффициент φ_T обычно выбирают на основе экспериментальных данных, полученных при товарных или экспериментальных испытаниях прототипов разрабатываемой камеры сгорания

Глава XVII

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

При определении термодинамических характеристик продуктов сгорания обычно используют уравнение состояния идеального газа для каждого индивидуального вещества и всей смеси в целом. Справедливость этого допущения не может быть установлена сразу для всех случаев ввиду сложности состава продуктов сгорания и многообразия условий применения топлив (коэффициент избытка окислителя $\alpha_{ок}$, давление p_{co} , степень расширения ε).

Исследование $p-v-T$ и других свойств газов и их смесей является предметом специальных работ и расчетов, например, [33, 92, 115, 124, 143, 177, 182, 202, 204, 210, 373, 395, 461, 483, 583, 649, 666, 756, 838, 901, 912, 938, 939, 1028, 1032, 1033, 1059, 1060].

Эти и аналогичные им исследования в принципе позволяют сделать ряд заключений относительно влияния межмолекулярных взаимодействий (неидеальности) на свойства в зависимости от температуры и давления [7, 14, 42, 172, 512]. Однако, ввиду сложности зависимостей, особенно для реагирующих смесей, эти выводы нередко бывают и противоречивыми. Например, в работе [42] отмечается, что учет влияния неидеальности на свойства вещества целесообразен лишь при температурах ниже 1500°K и давления выше $50,0 \text{ МН/м}^2$, тогда как в работе [67] подчеркивается необходимость учета эффектов неидеальности вплоть до температур 6000°K . Анализ влияния неидеальности на такие характеристики продуктов сгорания, как удельный импульс, расходный комплекс β , температура, удельная площадь, является более сложным, чем не-

посредственное теоретическое исследование влияния температуры и давления на $p-v-T$ свойства. Некоторые результаты по оценке влияния сил межмолекулярного взаимодействия на характеристики продуктов сгорания, метод учета этих сил приводятся в данной главе.

§ 1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Термодинамические свойства неидеальных (реальных) газов могут быть вычислены через общие дифференциальные соотношения термодинамики, если известно уравнение состояния. В настоящее время применяются самые различные уравнения. Для многих индивидуальных веществ они рассматриваются в специальных работах, например, [28, 88, 92, 97, 117—120, 125, 128, 131, 134, 181, 185, 229, 247, 248, 277, 302, 341, 343, 352, 380, 404, 405, 410, 1023, 1034]; наиболее полный обзор уравнений состояния приведен в книге Вукаловича и Новикова [129].

Следует отметить, что практически все известные уравнения состояния являются эмпирическими или, в лучшем случае, полуэмпирическими. Их недостаток — специфичность используемых констант, что делает необоснованной экстраполяцию за пределы эксперимента и ограничивает совокупность рассматриваемых веществ и смесей.

Единственным уравнением состояния, которое может быть получено теоретически [68, 867], является уравнение состояния с вириальными коэффициентами. Это позволяет применять такое уравнение при экстраполяции в об-

ласть температур, для которой соответствующие экспериментальные данные отсутствуют.

Из двух различных форм уравнения состояния с вириальными коэффициентами в настоящем Справочнике используется, как и в [419], уравнение состояния вида

$$pv = R_0 T \left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} \dots \right), \quad (17.1)$$

где $B, C, D, \dots$ — второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты.

Количество вириальных коэффициентов, которое необходимо учитывать при выполнении расчетов, зависит от значений температуры и давления. Например, при $T > T_{кр}$ и $p < 2p_{кр}$ ($T_{кр}, p_{кр}$ — критические температура и давление), как показывает ряд исследований, можно ограничиться лишь третьим вириальным коэффициентом.

Значения температуры и давления могут существенно меняться при протекании процессов горения и расширения. Однако можно показать, что наибольший эффект неидеальности проявляется при температурах и давлениях, соответствующих условиям торможения на входе в сопло. Для этого построим теоретическую зависимость вида:

$$\Delta I / \Delta I_{co} = f(T_{co}, \epsilon), \quad (17.2)$$

где ΔI — обусловленное неидеальностью отклонение энтальпии для различных сечений сопла [419]:

$$\Delta I = R_0 T \left[\frac{1}{v} \left(B - T \frac{dB}{dT} \right) + \frac{1}{v^2} \left(C - \frac{1}{2} T \frac{dC}{dT} \right) \right]. \quad (17.3)$$

В этом случае соответствующее изменение в величине температуры на входе в сопло ΔT_{co} пропорционально величине $\Delta I_{co} / C_{p_{co}}$, изменение скорости потока — $[\Delta I_{co} (1 - \Delta I / \Delta I_{co})]^{1/2}$.

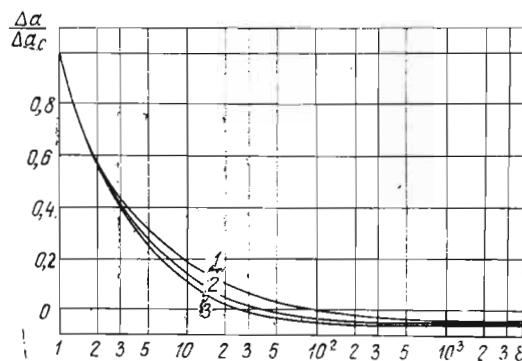
Зависимость вида (17.2) для $T_{co} = 1800$ (кривая 1) и $3600^\circ K$ (кривая 2) представлена на фиг. 17.1 для одного моля однокомпонентного газа. В качестве модели межмолекулярного взаимодействия при выполнении расчета

принят потенциал Леннарда—Джонса (12:6) ($\sigma = 3,5, \epsilon/k = 200$), изменение температуры по соплу описывается уравнением изоэнтропы с $n = 1,2$:

$$T = T_{co} \left(\frac{1}{\epsilon} \right)^{\frac{n-1}{n}}. \quad (17.4)$$

Как видно, наибольшее отклонение, обусловленное межмолекулярным взаимодействием, характерно для сечения на входе в сопло.

Аналогичные результаты получаются и для смесей реальных газов, состав которых изменяется вследствие рекомбинации в сопле. В качестве примера на фиг. 17.2 приведено

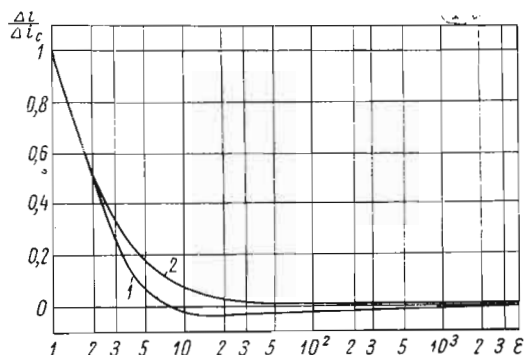


Фиг. 17.2. Изменение величины $\Delta I / \Delta I_{co}$ в зависимости от ϵ

относительное изменение равновесной скорости звука по соплу для продуктов сгорания топлив (нумерация соответствует кривым на графике): 1) $O_2 + \text{керосин}$, $\alpha_{ок} = 0,9$; 2) $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,6$; 3) $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$, $\alpha_{ок} = 0,9$ при $p_{co} = 15 - 25 \text{ МН/м}^2$. Выбор равновесной скорости звука в качестве характерной величины обусловлен тем, что эта величина включает в себя основные дифференциальные характеристики (теплоемкости, термические коэффициенты) и существенно изменяется при учете межмолекулярного взаимодействия [15]. При выполнении этих расчетов в качестве модели взаимодействия приняты потенциалы Леннарда—Джонса и Стокмейера, параметры которых взяты в основном по данным Справочника [419].

Таким образом, характерным сечением, параметры которого (p, T) следует использовать для оценки величин вириальных коэффициентов в уравнении (17.1), является сечение на входе в сопло. Соответствующая оценка величин вириальных коэффициентов может быть выполнена аналогично Справочнику [419].

Максимальное давление на входе в сопло, принятое в настоящем Справочнике, не превышает 50 МН/м^2 , примерная средняя температура продуктов сгорания составляет величину



Фиг. 17.1. Изменение величины $\Delta I / \Delta I_{co}$ в зависимости от ϵ . 1 — $T_{co} = 1800^\circ K$, 2 — $T_{co} = 3600^\circ K$

порядка 3000° К. Согласно расчетным данным Справочника [419], значения вириальных коэффициентов и их производных для продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы С, Н, О, N, примерно равны:

$$\frac{B}{v} \sim 0,06, \quad \frac{C}{v^2} \sim 0,002;$$

$$\frac{T}{v} \frac{dB}{dT} \sim 0,03 \quad \frac{T}{v^2} \frac{dC}{dT} \sim -0,002.$$

В этом случае значения коэффициента сжимаемости, вычисленные с учетом третьего вириального коэффициента и без него, практически не отличаются, а значения величины отклонения энтальпии ΔI меняется на 3—5% от величины отклонения. Приведенные цифры позволяют пренебречь в уравнении (17.1) членами C/v^2 и т. д. и принять следующую форму уравнения состояния:

$$pv = R_0 T \left(1 + \frac{Bp}{R_0 T} \right). \quad (17.5)$$

Аналогичные рекомендации даются в Справочнике [419], слабое влияние межмолекулярных сил при $T > 1500^\circ \text{К}$ отмечено в работе [42].

Методы определения вириальных коэффициентов из экспериментальных данных рассматриваются в специальной литературе. В основном используется графический и аналитический методы, при этом особое место занимает доказательство вириальности [122] выделенных из экспериментальных данных коэффициентов разложения

$$z = 1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 \dots$$

Особенности применения аналитического и графического методов обсуждаются, например, в работах [122, 123, 595, 678, 727, 753, 869, 1063, 1064].

Нами используются теоретические величины второго вириального коэффициента, поскольку в области высоких температур для большинства веществ экспериментальные данные практически отсутствуют. Принято считать [1018], что при высоких температурах относительное движение двух взаимодействующих частиц может быть описано классической механикой. В этом случае второй вириальный коэффициент индивидуального вещества i определяется по формуле

$$B_i(T) = 2\pi N \int \{1 - \exp[-\varphi(r)/kT]\} r^2 dr, \quad (17.6)$$

где $\varphi(r)$ — потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия, N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана, r — расстояние между молекулами.

Для молекулярных веществ обычно используются усредненные эмпирические модели взаимодействия $\varphi(r)$, параметры которых в основном определяются экспериментально. Пере-

чень потенциалов, для которых рассчитаны величины приведенного второго вириального коэффициента

$$B^*(T^*) = B(T) / \frac{2}{3} \pi N \sigma^3 = B(T) / 1,2615 \sigma^3, \quad (17.7)$$

$$T^* = kT/\varepsilon, \quad (17.8)$$

приведен в таблице 8.10.

Для атомов и свободных радикалов с насыщенными электронными оболочками потенциал взаимодействия неодинаков для различных электронных состояний, т. е. взаимных ориентаций спиновых и орбитальных моментов электронов. В этом случае второй вириальный коэффициент индивидуального вещества i усредняется по всем учитываемым электронным состояниям [363, 990]:

$$B_i(T) = \sum g_j B_j(T), \quad (17.9)$$

где g_j — статистический вес j -го электронного состояния,

B_j — второй вириальный коэффициент, соответствующий этому состоянию.

Величину второго вириального коэффициента индивидуальных веществ, межмолекулярный потенциал которых есть кривая $\varphi(r)$ с минимумом, можно представить суммой следующих составляющих

$$B_i = B_f + B_b + B_m + B_q, \quad (17.10)$$

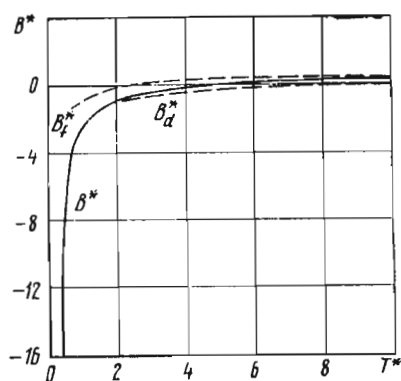
где B_b — вклад в величину B_i от образования стабильных связанных состояний, B_m — вклад от образования метастабильных связанных состояний, B_q — вклад от образования квазимолекул, величина B_f соответствует взаимодействию свободных (несвязанных) молекул.

Теория расчета составляющих второго вириального коэффициента B_m , B_b рассмотрена в работах [455, 940, 1018], определение величины B_q основано на теории образования ассоциации молекул [115, 703, 1060]. Относительный вклад каждой составляющей определяется температурой. Подробный расчет всех составляющих второго вириального коэффициента для атомов водорода представлен, например, в работе [379]. Без учета составляющей B_q второй вириальный коэффициент вещества i иногда записывают в виде:

$$B_i = B_f + B_d, \quad (17.11)$$

где $B_d = B_b + B_m$ — вклад в вириальный коэффициент от двойных молекул. Составляющие B_i , B_f , B_d , отнесенные к величине $2/3 \pi N \sigma^3$, могут быть рассчитаны в зависимости от T^* для выбранных моделей взаимодействия. Пример таких зависимостей для модели Леннарда—Джонса (12:6) показан на фиг. 17.3 [893].

Нередко в практических расчетах представляется возможным не учитывать составляющих второго вириального коэффициента B_m , B_q . В



Фиг. 17.3. Изменение составляющих второго вириального коэффициента в зависимости от T^*

таком случае, на основании [455, 1018], второй вириальный коэффициент несвязанных молекул записывается в виде:

$$B_f = 2\pi N \left[\int_{\varphi(r) > 0} \{1 - \exp[-\varphi(r)/kT]\} r^2 dr + \int_{\varphi(r) \leq 0} \{1 - \exp[-\varphi(r)/kT]\} [1 - F(r)] r^2 dr, \right. \\ \left. (17.12) \right.$$

где

$$F(r) = \frac{\Gamma\left\{\frac{2}{3}, -\frac{\varphi(r)}{kT}\right\}}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}, \quad (17.13)$$

$\Gamma(x, y)$ — неполная гамма — функция.

Результаты расчетов по формулам (17.12) — (17.13) для атомов кислорода и азота приведены в работах [234, 236].

Как видно, второй вириальный коэффициент индивидуального вещества является функцией только температуры, что, в частности, используется в качестве критерия вириальности при определении B_i из экспериментальных данных. Теория расчета второго вириального коэффициента рассмотрена в работах [332, 363, 374, 376—378, 465, 466, 529, 608, 672, 823, 835, 893, 940, 945, 946, 994], конкретные расчеты — в [119, 343, 350, 824, 884, 896, 932, 948, 969, 1023].

Теоретически обоснованной формой уравнения состояния смеси с учетом только второго вириального коэффициента является выражение:

$$pv = R_0 T \left(1 + \frac{1}{v} \sum \sum x_k x_q B_{kq} \right), \quad (17.14)$$

где $\sum \sum x_k x_q B_{kq} = B$ — второй вириальный коэффициент смеси; вириальный коэффициент B_{kq} соответствует взаимодействию молекул индивидуальных веществ k и q . Согласно теоретическим положениям работы [483], величины

B_{kq} должны соответствовать несвязанным взаимодействиям молекул.

Предложены и другие формы уравнения состояния смеси, например, [88, 90, 182—184, 208, 209, 406, 1043], многие из них являются эмпирическими. Немалую роль при этом играет теория подобия, применяемая, например, в работах [203, 205, 233, 241, 316, 317, 547, 627, 668, 669, 757, 898, 930, 958, 983].

Как видно, второй вириальный коэффициент смеси зависит от температуры и состава смеси. Надежный его расчет в первую очередь определяется достоверностью сведений о межмолекулярной функции взаимодействия, которые, особенно для взаимодействия неодинаковых молекул, являются ограниченными. Поэтому широкое применение находят эмпирические правила комбинирования вида (записано для потенциала Леннарда—Джонса):

$$\sigma_{kq} = \frac{1}{2} (\sigma_k + \sigma_q), \quad (17.15)$$

$$(\varepsilon/k)_{kq} = V \sqrt{(\varepsilon/k)_k (\varepsilon/k)_q}, \quad (17.16)$$

точность которых в каждом конкретном случае нуждается в проверке [350, 543, 546, 549, 771, 962]. Особенно ограничены сведения о взаимодействиях при высоких температурах ($T > 1000^\circ \text{K}$), что приводит к необходимости экстраполяции низкотемпературных экспериментальных данных с помощью модельных потенциалов. Все это приводит к тому, что для многих рассматриваемых в Справочнике топлив возможна лишь оценка влияния неидеальности на характеристики продуктов сгорания. В расчетах применяются, в основном, те же потенциалы, что и при расчете теплофизических коэффициентов вязкости, теплопроводности, диффузии. При этом предпочтение отдается потенциальным параметрам, найденным из p — v — T свойств. Важным является доказательство однозначности найденных величин потенциальных параметров [791].

Расчеты свойств смесей неидеальных газов выполняются по обычным термодинамическим соотношениям с использованием конкретного уравнения состояния [29, 513, 700, 774, 1032]. Эти расчеты многочисленны и выполнены для многих технически важных смесей, природных газов, воздуха, например, [29, 88, 92, 828, 996]. Расчеты для реагирующих смесей реальных газов выполнены в существенно меньшем объеме [483, 808, 828, 921, 996], хотя общие соотношения для реагирующих смесей реальных газов публиковались неоднократно, например, [30, 158, 375, 378, 551, 646, 870]. Для продуктов сгорания топлив Справочника опубликованные расчетные данные ограничены [14, 15, 172, 870].

В настоящем Справочнике оценка влияния неидеальности на характеристики продуктов

сгорания выполнена по методам и программам работ [14, 15, 172], поскольку эти методы являются удобной модификацией основных алгоритмов, применяемых для расчета состава и свойств идеальных смесей.

§ 2. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

2.1. Равновесный состав и частные производные

Выражение для химического потенциала индивидуального газообразного вещества в газовой смеси устанавливается с помощью дифференциального соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T, n_j} = \bar{v}_i, \quad (17.17)$$

где $\bar{v}_i$ — мольный парциальный объем, равный

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}. \quad (17.18)$$

Выбрав в качестве стандартного идеально-газовое состояние вещества при давлении 1 атм, простыми преобразованиями из (17.17) можно получить известное выражение для химического потенциала при давлении p

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_0 T (\ln x_i + \ln p) - \int_0^p \alpha_i \cdot dp, \quad (17.19)$$

где $\alpha_i = \frac{R_0 T}{p} - \bar{v}_i$ — остаточный объем, μ_i^0 — химический потенциал идеального газа при давлении в 1 атм.

Подставим величину мольной доли x_i

$$x_i = \frac{n_i}{N}$$

в выражение (17.19). В результате получим

$$\mu_i = I_i^0 - T \left(S_i^0 - R_0 \ln n_i \frac{p}{N} \right) - \int_0^p \alpha_i \cdot dp. \quad (17.20)$$

При заданном исходном элементарном составе топлива ($b_{i\tau} = \text{const}$) и $p, T = \text{const}$ молекулярный вес продуктов сгорания также является постоянной величиной. Следовательно, суммарное число молей продуктов сгорания N пропорционально массе топлива, то есть количеству молей топлива M_τ . Последнее можно выбрать таким, чтобы выполнялось равенство

$$p = N.$$

В этом случае окончательное выражение для химического потенциала принимает вид:

$$\mu_i = I_i^0 - T \left(S_i^0 - R_0 \ln n_i \right) - \int_0^p \alpha_i \cdot dp. \quad (17.21)$$

В дальнейшем нам понадобятся формулы для основных термодинамических функций: мольных парциальных энтропии и энтальпии:

$$\bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_i},$$

$$\bar{I}_i = \mu_i + T \bar{S}_i.$$

Подставив в эти выражения значение химического потенциала, получим:

$$\bar{S}_i = S_i^0 - R_0 \ln n_i + \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} dp, \quad (17.22)$$

$$\bar{I}_i = I_i^0 - \int_0^p \alpha_i dp + T \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \right)_{p, n_i} dp. \quad (17.23)$$

Система уравнений термодинамического равновесия может быть получена аналогично системе уравнений для определения равновесного состава идеального газа. В случае записи уравнений диссоциации на атомы эта система имеет вид:

$$\ln n_j - \sum_i a_{ij} \ln n_i + \ln K_j^0 - \Delta \ln K_j = 0, \quad (17.24)$$

$$\ln \left(\sum_j a_{ij} n_j + n_i \right) - \ln M_\tau - \ln b_{i\tau} = 0, \quad (17.25)$$

$$\ln \sum_q n_q - \ln p = 0, \quad (17.26)$$

$$\text{где } \Delta \ln K_j = \frac{1}{R_0 T} \int_0^p (\alpha_j - \sum_i a_{ij} \alpha_i) dp,$$

или с учетом уравнения (17.14)

$$\Delta \ln K_j = \frac{p}{R_0 T} \left[B \left(1 - \sum_i a_{ij} \right) + \right. \\ \left. + 2 \left(\sum_i \sum_k a_{ik} x_k B_{ik} - \sum_k x_k B_{jk} \right) \right].$$

Запись системы термодинамического равновесия в форме (17.24) — (17.26) обладает теми же достоинствами, которые отмечались в главе VI при рассмотрении расчета равновесия идеальных смесей.

Для решения системы нелинейных алгебраических уравнений (17.24) — (17.26) применим метод Ньютона. Для упрощения уравнений при применении метода Ньютона величины $\Delta \ln K_j$ можно считать не зависящими от состава.

С учетом принятого уравнения состояния в виде (17.14) линеаризованная система уравнений записывается следующим образом:

$$\Delta_j - \sum_i a_{ij} \Delta_i = -\delta_j, \quad (17.27)$$

$$\sum_j a_{ij} n_j \Delta_j + n_i \Delta_i - \bar{B}_i \Delta_M = -\bar{B}_i \delta_i, \quad (17.28)$$

$$\sum_q n_q \Delta_q = -\delta_N N, \quad (17.29)$$

где

$$\delta_j = \ln n_j - \sum_i a_{ij} \ln n_i + \ln K_j^0 - \\ - \frac{p}{R_0 T} \left[B \left(1 - \sum_i a_{ij} \right) + 2 \left(\sum_i \sum_k a_{ij} x_k B_{ik} - \right. \right. \\ \left. \left. - \sum_k x_k B_{jk} \right) \right],$$

$$\delta_i = \ln \left(\sum_j a_{ij} n_j + n_i \right) - \ln M_T - \ln b_{iT},$$

$$\delta_N = \ln \sum_q n_q - \ln p,$$

$\bar{B}_i = \sum_j a_{ij} n_j + n_i$ — содержание атома i в продуктах сгорания.

Расширенная матрица системы линейных уравнений (17.27) — (17.29) приведена на стр. 160. При этом обусловлена следующая последовательность уравнений и неизвестных.

Неизвестные:

1. логарифмические поправки к числам молей молекулярных веществ смеси,
2. логарифмические поправки к числам молей атомарных веществ смеси,
3. логарифмическая поправка к величине M_T .

Как следует из вышеприведенного, поправка к константе равновесия $\Delta \ln K_j$ — функция температуры, давления и состава смеси. Поскольку состав смеси может быть найден только после решения системы уравнений термодинамического равновесия, используется следующая последовательность решения:

- а) определяется равновесный состав идеального газа ($\Delta \ln K_j = 0$),
- б) определяются значения $\Delta \ln K_j$ по составу смеси идеальных газов,
- в) находится равновесный состав смеси,
- г) уточняются значения величин $\Delta \ln K_j$ и снова выполняется пункт (в) вплоть до совпадения последовательных результатов с необходимой точностью.

Частные производные состава и величины M_T по логарифму давления при $T = \text{const}$ находятся соответствующим дифференцированием системы уравнений (17.24) — (17.26). С учетом принятого уравнения состояния в виде

Свободные члены													
Состав										Производн. по $\ln p$		Производн. по T/p	
1	0	0	...	...	0	$-a_{11}$	$-a_{21}$	...	$-a_{m1}$	0	$-\delta_1$	Φ_{p1}	Φ_{T1}
0	1	0	...	...	0	$-a_{12}$	$-a_{22}$	...	$-a_{m2}$	0	$-\delta_2$	Φ_{p2}	Φ_{T2}
0	0	1	...	...	0	$-a_{13}$	$-a_{23}$	...	$-a_{m3}$	0	$-\delta_3$	Φ_{p3}	Φ_{T3}
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
0	0	0	...	...	1	$-a_{1l}$	$-a_{2l}$	...	$-a_{ml}$	0	$-\delta_l$	Φ_{pl}	Φ_{Tl}
$a_{11}n_1$	$a_{12}n_2$	$a_{13}n_3$	..	...	$a_{1l}n_l$	$n_{A(1)}$	0	...	0	$-\bar{B}_1$	$-\delta_{A(1)}\bar{B}_1$	0	0
$a_{21}n_1$	$a_{22}n_2$	$a_{23}n_3$	...	...	$a_{2l}n_l$	0	$n_{A(2)}$	...	0	$-\bar{B}_2$	$-\delta_{A(2)}\bar{B}_2$	0	0
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
$a_{m1}n_1$	$a_{m2}n_2$	$a_{m3}n_3$	...	...	$a_{ml}n_l$	0	0	...	$n_{A(m)}$	$-\bar{B}_m$	$-\delta_{A(m)}\bar{B}_m$	0	0
n_1	n_2	n_3	...	...	n_l	$n_{A(1)}$	$n_{A(2)}$	...	$n_{A(m)}$	0	$-\delta_N N$	p	0

Расширенная матрица коэффициентов при неизвестных и свободных членов для определения равновесного состава и его частных производных

Уравнения:

1. уравнения диссоциации молекулярных веществ,
2. уравнения сохранения вещества,
3. уравнение нормировки.

(17.14) система линейных уравнений записывается следующим образом:

$$\left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln p} \right)_T - \sum_i a_{ij} \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln p} \right)_T = \Phi_{pj}, \quad (17.30)$$

$$\sum a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln p} \right)_T + n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln p} \right)_T - \bar{B}_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad (17.31)$$

$$\sum n_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln p} \right)_T = p, \quad (17.32)$$

где

$$\Phi_{pj} = \frac{p}{R_0 T} \left(\alpha_j - \sum a_{ij} \alpha_i \right),$$

$$\alpha_q = B - 2 \sum_k x_k B_{kq}.$$

Частные производные состава и величины M_T по логарифму температуры при $p = \text{const}$ с учетом принятого уравнения состояния в виде (17.14) определяются из системы линейных уравнений вида:

$$\left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_p - \sum a_{ij} \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p = \Phi_{Tj}, \quad (17.33)$$

$$\sum a_{ij} n_j \left(\frac{\partial \ln n_j}{\partial \ln T} \right)_p + n_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial \ln T} \right)_p - \bar{B}_i \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad (17.34)$$

$$\sum n_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad (17.35)$$

где

$$\Phi_{Tj} = \frac{p}{R_0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial T} \right)_p - \sum a_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \right)_p \right] - K'_j + \Delta \ln K_j,$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p - 2 \left[\sum_k x_k \frac{dB_{kq}}{dT} + \right.$$

$$\left. + \frac{1}{T} \sum_k x_k B_{kq} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p \right], \quad (17.36)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p = \sum_k \sum_q x_k x_q \frac{dB_{kq}}{dT} +$$

$$+ \frac{2}{T} \sum_k \sum_q x_k x_q B_{kq} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p, \quad (17.37)$$

$$K'_j = \frac{1}{R_0 T} \left[\sum_i a_{ij} I_i^0 - I_j^0 \right].$$

Поскольку правые части системы уравнений (17.33)–(17.34) зависят от частных производных, необходимо использовать метод последовательных приближений. В качестве нулевого приближения используются частные производные $(\partial \ln n_q / \partial \ln T)_p$, $(\partial \ln M_T / \partial \ln T)_p$ идеальной смеси.

Легко обнаружить, что при соответствующем расположении уравнений и неизвестных расширенные матрицы систем уравнений (17.30)–(17.32) и (17.33)–(17.35) отличаются от расширенной матрицы системы уравнений для определения поправок Δ_g , Δ_M только столбцами свободных членов. Указанное совпадение является весьма ценным при выполнении практических расчетов. Варианты

столбцов свободных членов расширенных матриц показаны на стр. 160.

2.2. Термодинамические свойства

Для определения термодинамических свойств многокомпонентного газа можно воспользоваться правилом аддитивности молярных парциальных величин [646]. Получаем следующие выражения для термодинамических функций: энтропия

$$s = \frac{\sum n_q \bar{S}_q}{\mu_T M_T}, \quad (17.38)$$

энтальпия

$$i = \frac{\sum n_q \bar{I}_q}{\mu_T M_T}. \quad (17.39)$$

Термические коэффициенты: изобарный коэффициент расширения при равновесном изменении состава

$$\alpha_p = \frac{1}{T} \left\{ 1 - \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p + \left(1 - \frac{RT}{pv} \right) \left[1 - \frac{T}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \right] \right\}, \quad (17.40)$$

при постоянном составе

$$\alpha_{pf} = \frac{1}{T} \left\{ 1 + \left(1 - \frac{RT}{pv} \right) \left[1 - \frac{T}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{pf} \right] \right\}; \quad (17.41)$$

изотермический коэффициент сжатия при равновесном изменении состава

$$\beta_T = \frac{1}{p} \left\{ \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln p} \right)_T - \left(1 - \frac{RT}{pv} \right) \left[1 + \frac{p}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T \right] \right\}, \quad (17.42)$$

при постоянном составе

$$\beta_{Tf} = \frac{RT}{vp^2}. \quad (17.43)$$

Молярные парциальные энтропия и энтальпия с учетом уравнения состояния в форме (17.14) вычисляются по формулам

$$\bar{S}_q = S_q^0 - R_0 \ln n_q +$$

$$+ p \left(\sum_k \sum_q x_k x_q \frac{dB_{kq}}{dT} - 2 \sum_k x_k \frac{dB_{kq}}{dT} \right), \quad (17.44)$$

$$\bar{I}_q = I_q^0 - T \left(S_q^0 - R_0 \ln n_q \right) + T \bar{S}_q -$$

$$- p \left(B - 2 \sum_k x_k B_{kq} \right); \quad (17.45)$$

производные второго вириального коэффициента равны

$$\left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{pf} = \sum_k \sum_q x_k x_q \frac{dB_{kq}}{dT}, \quad (17.46)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_T = \frac{2}{p} \left[\sum_k \sum_q x_k x_q \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln p} \right)_T B_{kq} - B \right], \quad (17.47)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{Tf} = 0, \quad (17.48)$$

производная $(\partial B/\partial T)_p$ определяется выражением (17.37).

Теплоемкость при постоянном давлении равновесная

$$c_p = \frac{1}{\mu_T M_T} \left\{ \sum_q n_q \bar{C}_{pq} + \frac{1}{T} \left[\sum_q n_q \bar{I}_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p - \left(\frac{\partial \ln M_T}{\partial \ln T} \right)_p \sum_q n_q \bar{I}_q \right] \right\}, \quad (17.49)$$

замороженная

$$c_{pf} = \frac{1}{\mu_T M_T} \sum_q n_q \bar{C}_{pqf}, \quad (17.50)$$

где условные величины мольных парциальных теплоемкостей равны

$$\bar{C}_{pqf} = C_{pq}^0 + pT \left(\sum_k \sum_n x_k x_n \frac{d^2 B_{kn}}{dT^2} - 2 \sum_k x_k \frac{d^2 B_{qk}}{dT^2} \right), \quad (17.51)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_{pq} = \bar{C}_{pqf} - \frac{2p}{T} \left[\sum_k \sum_n x_k x_n B_{kn} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_k x_k B_{qk} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \\ + 2p \left[\sum_k \sum_n x_k x_n \frac{dB_{kn}}{dT} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_k x_k \frac{dB_{qk}}{dT} \left(\frac{\partial \ln n_k}{\partial \ln T} \right)_p \right]. \end{aligned} \quad (17.52)$$

При записи окончательных выражений с использованием конкретного уравнения состояния смеси (17.14) учтены следующие равенства:

$$\sum_q n_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad (17.53)$$

$$\sum_q n_q \left(\frac{\partial^2 \ln n_q}{\partial \ln T^2} \right)_p + \sum_q n_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p^2 = 0, \quad (17.54)$$

а также приближенное соотношение

$$\begin{aligned} \sum_k \sum_q x_k x_q \left(\frac{\partial \ln n_q}{\partial \ln T} \right)_p^2 B_{kq} \approx \\ \approx - \sum_k \sum_q x_k x_q \left(\frac{\partial^2 \ln n_q}{\partial \ln T^2} \right)_p B_{kq}. \end{aligned} \quad (17.55)$$

Выше приведены выражения для основных термодинамических свойств. Расчет остальных термодинамических характеристик, а также расчет процессов горения и изэнтропийного расширения выполняется аналогично рассмотренному ранее для идеальной смеси.

Величины теплофизических коэффициентов η , λ_f , λ в значительной мере определяются межмолекулярным взаимодействием. Их расчет для идеальных газов и их смесей рассмотрен в гл. VIII. Для неидеальных смесей возможно изменение расчетных величин η , λ_f , λ

вследствие отличия состава смеси (коэффициенты η , λ_f , λ), а также теплоемкостей и энтальпий (коэффициенты λ_f , λ) от их значений для идеального газа. Для оценки этого изменения с учетом только бинарных взаимодействий могут быть использованы соответствующие зависимости гл. VIII, а также формулы настоящей главы.

§ 3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Параметры, определяющие состав и свойства продуктов сгорания: химический состав топлива, давление p_{co} , степень расширения ϵ в таблицах Справочника изменяются существенно. Они обуславливают изменение температуры и давления в широком диапазоне.

Поэтому анализ влияния межмолекулярных сил на состав и свойства продуктов сгорания в первую очередь целесообразно выполнить параметрически в зависимости от $\alpha_{ок}$, T , p . Этот анализ производился на основании многочисленных расчетов, выполненных по специальной программе на ЭВМ «Урал-4».

3.1. Общая характеристика программы

Программа позволяет производить соответствующие расчеты для продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы C, H, O, N, F.

Перечень молекулярных индивидуальных веществ, учитываемых в расчетах, составлен по рекомендации Справочника [419] на основе анализа многочисленных расчетов термодинамических характеристик, выполненных авторами настоящего Справочника. Перечень этих веществ приводится ниже:

O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, HO₂, N, N₂, NO, NO₂, N₂O₄, F, F₂, HF, FO, C, CO, CO₂, CH, CH₂, CH₃, CH₄, HCO, CN, HCN, C₂H₂, C₂H₄.

Важным результатом кинетической теории газов является возможность определять значения вириальных коэффициентов при известной межмолекулярной функции взаимодействия $\phi(r)$. При выполнении практических расчетов нами использовались потенциалы Леннарда — Джонса (12—6) и Стокмейера и соответствующие правила комбинирования. Выбор этих моделей взаимодействия в основном обусловлен теми же причинами, которые обсуждались в главе VIII, а также отсутствием к моменту выполнения расчетов опубликованных данных по параметрам потенциалов ряда веществ. Величины потенциальных параметров назначались, в первую очередь, на основе рекомендации справочника [419], затем работы Гиршфельдера и др. [143], отчетов NASA [574, 1026].

Как известно, не для всех перечисленных выше индивидуальных веществ могут быть в равной мере применены потенциалы Леннарда — Джонса и Стокмейера; для атомов и свободных радикалов модель Леннарда — Джонса является условной. Как показали появившиеся позднее опубликованные данные, например, [232], величины потенциальных параметров даже при сохранении модели взаимодействия могут подвергаться существенно-му уточнению. Поэтому приводимые ниже расчетные данные носят, в основном, качественный характер.

При выполнении расчетов термодинамических функции идеальных газов I_q^0 , S_q^0 , C_{pq}^0 , $\ln K$, вычислялись по полиномам седьмого порядка, аппроксимирующим таблицы справочника [419]. Коэффициенты этих полиномов приведены в Приложении.

При вычислении вириальных коэффициентов и их первых и вторых производных для

водные определялись численным методом. Для оценки точности численного определения производных аналогичные расчеты производных были выполнены и для потенциала Леннарда — Джонса. Сравнение последних с табличными значениями [143] показало хорошее совпадение.

Расчет для каждого значения $\alpha_{ок}$, p , T производится в следующей последовательности:

- вычисляются все функции, зависящие только от температуры;
- определяются равновесный состав и свойства идеального газа;
- определяются состав и свойства смеси с учетом межмолекулярных взаимодействий;
- уточняется температура, если производится расчет горения или изоэнтальпийного расширения.

Программа позволяет производить расчет всех основных величин, приводимых в таблицах Справочника.

Таблица 17. 1

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов для B^* , B_1^*

T^*	Φ	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	$\delta_{\max} \%$
0,7—2,9	B^*	0,6617298	—1,5653676	—3,2593610	4,0591701	4,3002328	2,6528378	—0,9230935	0,1362249	0,5
2,9—4,8	B^*	0,4617248	3,9875405	—7,7832928	593,48031	—2823,5363	8107,6441	—12638,043	8258,3852	1,5
4,8—50	B^*	0,4092232	8,3073785	—215,12346	2801,5862	—22594,979	107889,87	—278955,15	300411,72	0,03
50—400	B^*	0,3116678	23,450686	—1058,9587	24461,578	—297937,58	1792958,5	—4204279,9	0,0	1,6
4,8—50	B_1^*	—0,09255350	1,5488553	32,113945	—434,36758	3610,1518	—17494,626	45630,405	—49419,784	0,1
50—400	B_1^*	—0,0735673	—1,4204031	198,52042	—4722,3113	58277,399	—352993,04	830895,76	0,0	4,7

потенциала Леннарда — Джонса использовались степенные многочлены вида:

$$B^* = \sum_{i=0}^7 a_i x_i^i, \quad (17.56)$$

где

$$x = \frac{1}{T^*}.$$

Для повышения точности аппроксимации использована разбивка таблиц B^* на диапазоны. Производная вириального коэффициента B_1^* , в диапазоне $T^*=0,7—4,8$ с достаточной точностью определяется дифференцированием выражения (17.56), в диапазоне $T^*=4,8—400$ — вычислением по полиному вида (17.56). Коэффициенты аппроксимирующих полиномов для B^* , B_1^* представлены в таблице 17.1, там же приведены максимальные относительные погрешности аппроксимации в процентах.

Для потенциала Стокмейера использовались табличные значения функции B^* , отсутствующие в таблицах первые и вторые произ-

3.2. Некоторые результаты расчетов

С помощью программы для ЭВМ «Урал-4» представилось возможным выполнить подробное расчетно-теоретическое исследование влияния неидеальности на характеристики продуктов сгорания и некоторых других смесей. Расчеты проводились для воздуха и продуктов сгорания топлив класса $C-H-O-N-F$ элементов ($O_2 + C_2H_5OH$, керосин, H_2 ; $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$; $F_2 + H_2$, NH_3 , N_2H_4) в широком диапазоне изменения коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$, давления и температуры.

А. Независимые переменные $\alpha_{ок}$, p , T

Использование в качестве независимых переменных $\alpha_{ок}$, p , T позволяет исследовать влияние неидеальности параметрически вне связи с конкретными процессами.

Как показали выполненные расчеты, влияние неидеальности примерно одинаково при всех значениях коэффициента избытка окис-

лителя $\alpha_{ок}$ и определяется в основном температурой и давлением. Типичные результаты для отклонений $\delta\Phi\%$ дифференциальных характеристик (α_p, c_p, a) в случае применения топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $\alpha_{ок}=0,8$ представлены в таблице 17.2 (размерности величин: p —МН/м², T —°К). Как упоминалось, величины α_p, c_p, a наиболее существенно изменяются при учете межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 17. 2

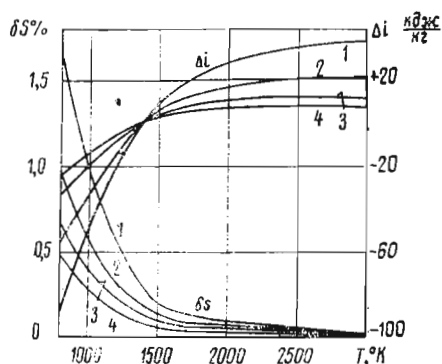
Влияние неидеальности на характеристики продуктов сгорания

T	p	α_p	α_{pf}	c_p	c_{pf}	a	a_f
1200	15	-1,2	-0,7	-2,5	-1,5	-2,5	-2,6
	20	-1,9	-1,0	-3,4	-2,0	-3,2	-3,3
	30	-3,1	-1,6	-4,9	-3,0	-4,8	-5,2
1400	15	0,3	0,1	-0,8	-1,0	-2,5	-2,4
	20	0,4	0,2	-1,1	-1,3	-3,1	-3,2
	30	0,6	0,3	-1,9	-1,9	-4,8	-4,9
2000	15	1,2	1,0	-0,3	-0,4	-1,8	-2,0
	20	1,6	1,6	-0,4	-0,5	-2,5	-2,6
	30	2,2	2,2	-0,6	-0,8	-3,8	-3,8

Закономерности изменения величин отклонений характеристик

$$\delta\Phi\% = (\Phi_{ид} - \Phi) / \Phi_{ид} \quad (17.57)$$

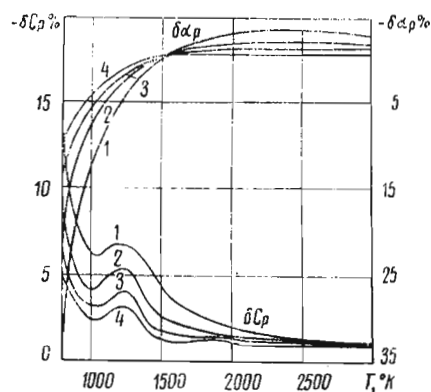
в зависимости от изменения температуры и давления для продуктов сгорания различных топлив также примерно одинаковы. В качестве типичных на графиках фиг. 17.4—17.8 по-



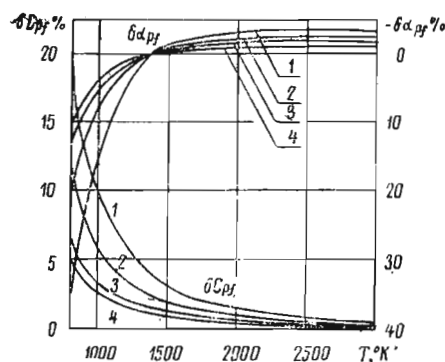
Фиг. 17.4. Изменение величины отклонений $\delta\xi\%$, Δi . 1— $p=50$, 2— $p=30$, 3— $p=20$, 4— $p=15$ МН/м²

казаны величины отклонений $\delta\Phi\%$ ($\Phi=i, s, c_p, c_{pf}, \alpha_p, \alpha_{pf}, \kappa, \kappa_f, a, a_f$) для продуктов сгорания топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $\alpha_{ок}=0,8$.

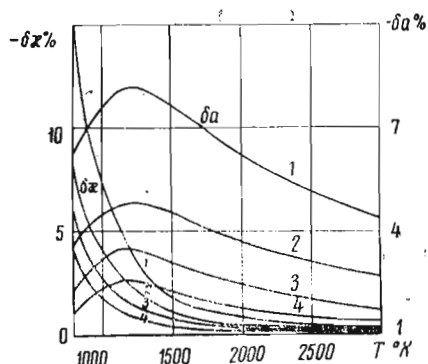
Как видно, заметные отклонения в свойствах реальных и идеальных газов для продуктов сгорания топлив проявляются лишь при



Фиг. 17.5. Изменение величины отклонений $\delta c_p\%$, $\delta\alpha_p\%$. Обозначения те же, что и на фиг. 17.4



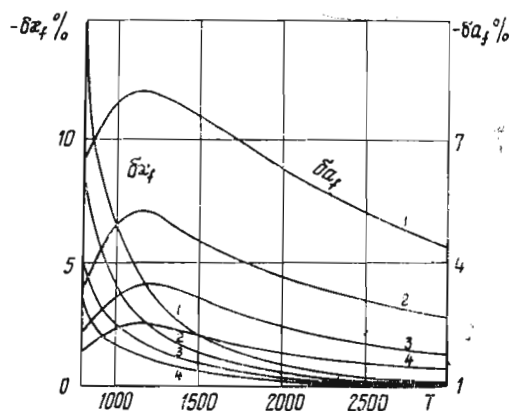
Фиг. 17.6. Изменение величины отклонений $\delta c_{pf}\%$, $\delta\alpha_{pf}\%$. Обозначения те же, что и на фиг. 17.4



Фиг. 17.7. Изменение величины отклонений $\delta\xi\%$, $\delta a\%$. Обозначения те же, что и на фиг. 17.4

давлениях порядка 20—30 МН/м²; величины отклонений существенно зависят от температуры. При температурах выше 1800°К (эта

температура принята в Справочнике как минимальная для камеры сгорания) упомянутые отклонения незначительны. Во всех случаях



Фиг. 17.8. Изменение величины отклонений $\delta\alpha_f\%$, $\delta\alpha_i\%$. Обозначения те же, что и на фиг. 17. 4

равновесный состав реального газа близок к идеальному, незначительно меняются энтальпия, энтропия и молекулярный вес смеси.

Б. Независимые переменные $\alpha_{ок}$, $p_{со}$, i_t , ϵ

Использование в качестве независимых переменных величин i_t , $\alpha_{ок}$, $p_{со}$, ϵ предполагает расчет процессов горения и расширения. Для определения неизвестных параметров процесса (например, температуры при расчете горения и изоэнтальпийного расширения до заданных ϵ или p_a) используются соответствующие дополнительные уравнения: энергии — при расчете горения, $s = \text{const}$ — при расчете изоэнтальпийного расширения. Величины характеристик, используемые при определении параметров процесса (например, энтальпия и энтропия смеси), вычисляются с учетом влияния межмолекулярного взаимодействия.

Как упоминалось, энтальпия, энтропия, молекулярный вес и равновесный состав существенно меняются по сравнению с аналогичными величинами для идеального газа. Поэтому такие характеристики продуктов сгорания, как температура $T_{со}$ и молекулярный вес $\mu_{со}$, удельный импульс, скорость потока и другие параметры на выходе из сопла мало отличаются от значений для идеального газа. Исключение могут составить параметры в критическом сечении (расходный комплекс β , f_*), положение которого определяется равенством

$$w_*/a = 1. \quad (17.58)$$

При относительно небольших отклонениях скорости звука ($\sim 1\%$), а, следовательно, и

скорости потока, изменения температуры T_* , давления p_* и связанных с ними параметров в критическом сечении могут быть более существенными.

В качестве типичных иллюстраций этого положения в таблице 17.3 приведены величины

Таблица 17. 3

Влияние межмолекулярных сил, $\delta\Phi\% = (\Phi_{ид} - \Phi)/\Phi_{ид}$

p_a	$\delta\Phi\%$	$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$		$O_2 + \text{керосин}$	
		$p_{со}=25$	$p_{со}=15$	$p_{со}=25$	$p_{со}=15$
	$T_{со}$	0,10	0,05	0,04	0,02
	p_*	0,50	0,30	0,20	0,10
	T_*	0,20	0,10	0,08	0,05
	β, f_*	-0,34	-0,21	-0,24	-0,14
0,1	T_a	0,36	0,22	0,18	0,08
	$\bar{F}_a$	0,80	0,50	0,56	0,32
	I_s^n	-0,10	-0,07	-0,11	-0,08
0,05	T_a	0,37	0,22	0,24	0,10
	$\bar{F}_a$	0,79	0,49	0,58	0,32
	I_s^n	-0,08	-0,06	-0,09	-0,06
0,001	T_a	0,43	0,25	0,33	0,20
	$\bar{F}_a$	0,78	0,48	0,60	0,36
	I_s^n	-0,02	-0,02	-0,03	-0,02

отклонений $\delta\Phi\%$ характеристик продуктов сгорания топлив $O_2 + \text{керосин}$ и $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $\alpha_{ок}=0,9$. Как видно, характеристики неидеальной смеси несущественно отличаются от аналогичных характеристик идеальной смеси.

Более подробные расчеты выполнены для продуктов сгорания топлива $O_2 + H_2$ и нагретого воздуха ($\epsilon \approx 60, 500, 1000$). Соответствующие результаты приведены в таблицах 17.4 и 17.5. Для более наглядного представления по-

Таблица 17. 5

Отклонение $\delta\Phi\%$ характеристик нагретого воздуха

$\bar{F}_a$	T_{co}	$p_{co}=10$			$p_{co}=50$		
		2000	3000	4000	2000	3000	4000
	p_*	0,4	0,3	0,2	2,2	1,5	1,1
	T_*	0,1	0,0	0,0	0,5	0,3	0,2
	β^*	-0,4	-0,3	-0,2	-2,1	-1,4	-1,0
10	p_a	1,0	0,6	0,4	5,0	3,2	2,2
	T_a	0,3	0,2	0,1	1,4	0,7	0,4
	I_s^n	-0,3	-0,2	-0,1	-1,6	-1,1	-0,8
50	p_a	1,0	0,6	0,4	4,9	3,1	2,1
	T_a	0,3	0,2	0,1	1,5	0,7	0,4
	I_s^n	-0,3	-0,2	-0,1	-1,3	-0,9	-0,7
100	p_a	1,0	0,6	0,4	4,8	3,0	2,0
	T_a	0,3	0,2	0,1	1,5	0,7	0,4
	I_s^n	-0,3	-0,2	-0,1	-1,3	-0,9	-0,6

Таблица 17. 4

Влияние межмолекулярных сил, топливо O_2+H_2

p_a	p_{co}	$\alpha_{ок}=0,6$			$\alpha_{ок}=0,7$		
		7	15	25	7	15	25
	T_{co}	0,60	1,22	2,72	0	0,56	1,06
	p_*	0	0,012	0,026	0,007	0,004	0,023
	T_*	0,88	2,31	4,24	0,94	1,32	2,47
	β^*	-0,88	-2,46	-3,50	-1,21	-2,13	-4,01
0,05	T_a	1,0	1,63	2,37	0,72	1,19	2,34
	$\bar{F}_a$	0,02	0,07	0,15	0,02	0,05	0,06
	I_s^n	-0,4	-1,1	-1,1	-0,6	-0,7	-1,6
0,005	T_a		1,06	1,51	0,50	0,78	1,59
	$\bar{F}_a$		0,38	0,80	0,10	0,28	0,90
	I_s^n		-0,6	-0,4	-0,5	-0,3	-1,0

3.3. Влияние погрешностей в потенциальных параметрах

Достоверность оценки влияния межмолекулярных сил на характеристики продуктов сгорания в значительной мере зависит от надежного определения вириальных коэффициентов и зависимости последних от температуры. Как упоминалось, экспериментальное определение вириальных коэффициентов при высоких температурах представляет значительные трудности, поэтому широко применяется расчет с использованием эмпирических модельных потенциалов. Параметры потенциалов в большинстве случаев определяются по экспериментальным $p-v-T$ и другим свойствам при невысоких температурах. Вследствие этого при высоких температурах неизбежны погрешности в расчетах.

Все расчетные данные, приводимые в данной главе, получены с использованием потенциалов Леннарда-Джонса (12—6) и Стокмейера. При этом возможны следующие причины погрешностей в расчетах, обусловленные применением этих потенциалов.

1. Константы потенциалов σ и ϵ/k для некоторых индивидуальных веществ определены приближенно. Для ряда веществ параметры σ и ϵ/k получены по экспериментальным величинам теплофизических коэффициентов, что может приводить к погрешностям в расчетах вириальных коэффициентов.

2. Расчеты при высоких температурах ($T > 1000^\circ K$) в большинстве случаев предполагают экстраполяцию за пределы экспериментального определения констант σ , ϵ/k . В таких условиях значительна роль межмолеку-

фиксированной величине относительной площади выходного сечения сопла $\bar{F}_a$ — изменяется давление на выходе из сопла p_a (табл. 17.5). Как видно из таблиц 17.4—17.5, учет межмолекулярных взаимодействий не приводит к существенному изменению характеристик по сравнению с расчетами для идеального газа.

лярных сил отталкивания, однако аналитическая зависимость сил отталкивания в потенциалах Леннарда—Джонса и Стокмейера не соответствует теоретически обоснованной [1099A].

3. Для атомов и свободных радикалов при-

менение потенциала Леннарда—Джонса в большинстве случаев является грубой аппроксимацией реального взаимодействия.

Теоретический анализ влияния этих причин погрешностей затруднителен из-за нехватки большого количества экспериментальных дан-

Таблица 17. 6

Изменение величины отклонений $\delta\Phi\%$ в зависимости от погрешностей σ , ε/k ; $p=30 \text{ МН/м}^2$

Φ	T	$\delta\sigma=10\%$ $\delta\varepsilon/k$	$\delta\sigma=10\%$	$\delta\sigma=-10\%$	$\delta\sigma=30\%$	$\delta\sigma=-30\%$	$\delta\varepsilon/k=10\%$	$\delta\varepsilon/k=-10\%$	$\delta\varepsilon/k=30\%$	$\delta\varepsilon/k=-30\%$
i	800	-0,9	-1,2	-0,7	-1,9	-0,4	-1,2	-0,7	-1,8	-0,3
	1000	-0,5	-0,8	-0,4	-1,2	-0,2	-0,8	-0,4	-1,2	-0,1
	1200	-0,2	-0,3	-0,2	-0,5	-0,1	-0,4	-0,1	-0,6	0,1
s	800	0,9	1,3	0,7	2,0	0,4	1,1	0,8	1,6	0,5
	1000	0,5	0,7	0,4	1,2	0,2	0,6	0,5	0,8	0,3
	1200	0,3	0,4	0,2	0,6	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2
μ	800	-0,1	-0,2	-0,1	-0,3	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1
	1000	-0,3	-0,4	-0,2	-0,6	-0,1	-0,3	-0,2	-0,4	-0,2
	1200	-0,1	-0,2	-0,1	-0,3	0,0	-0,2	-0,1	-0,2	-0,1
α_p	800	-20,7	-27,0	-15,6	-43,4	-8,3	-27,4	-15,1	-44,2	-6,0
	1000	-7,3	-9,4	-5,7	-14,5	-3,2	-10,1	-4,8	-16,7	-0,4
	1200	-3,1	-4,0	-2,5	-6,4	-1,5	-4,8	-1,7	-8,4	1,0
α_{pf}	800	-20,8	-27,1	-15,6	-43,9	-8,2	-27,5	-15,1	-44,5	-5,9
	1000	-7,0	-9,0	-5,4	-14,1	-3,1	-9,9	-4,5	-16,6	0,0
	1200	-1,6	-2,0	-1,4	-2,9	1,0	-3,1	-0,2	-6,5	2,3
β_T	800	-0,6	-0,6	-0,7	-0,5	-0,8	-2,9	1,3	-8,3	4,6
	1000	2,5	3,4	1,7	5,7	0,6	1,4	3,5	-1,0	5,2
	1200	3,5	4,7	2,5	7,5	1,0	2,9	4,1	1,6	5,0
β_{Tf}	800	-0,4	-0,3	-0,5	0,0	-0,7	-2,6	1,5	-8,0	4,8
	1000	3,0	4,0	2,1	6,7	0,7	1,9	3,9	-0,4	5,5
	1200	3,9	5,2	2,8	8,5	1,2	3,4	4,4	2,2	5,3
c_p	800	-8,8	-11,6	-6,5	-19,0	-3,2	-11,1	-7,9	-16,8	-4,4
	1000	-3,3	-4,4	-2,5	-7,0	-1,3	-4,0	-2,8	-5,7	-1,8
	1200	-4,9	-6,5	-3,6	-10,6	-1,8	-5,5	-4,3	-6,9	-3,3
c_{pf}	800	-11,4	-15,2	-8,5	-24,9	-4,2	-14,3	-10,4	-21,2	-6,0
	1000	-5,3	-7,1	-4,0	-11,6	-2,0	-6,3	-4,5	-8,8	-3,0
	1200	-3,0	-4,0	-2,2	-6,5	-1,1	-3,5	-2,5	-4,7	-1,7
κ	800	-8,4	-11,5	-6,1	-20,6	-2,9	-10,0	-6,7	-14,2	-4,6
	1000	-3,9	-5,3	-2,9	-9,1	-1,4	-4,6	-3,4	-6,1	-2,3
	1200	-2,1	-2,9	-1,6	-4,8	-0,8	-2,5	-1,8	-3,2	-1,2
κ_f	800	-8,4	-11,5	-6,1	-20,6	-2,9	-10,0	-6,6	-14,2	-4,5
	1000	-4,0	-5,3	-2,9	-9,2	-1,4	-4,7	-3,3	-6,3	-2,2
	1200	-2,2	-2,9	-1,6	-4,9	-0,8	-2,6	-1,8	-3,4	-1,2
a	800	-3,5	-5,0	-2,3	-9,3	-0,7	-2,0	-4,8	1,3	-7,3
	1000	-4,6	-6,4	-3,3	-11,0	-1,3	-3,9	-5,4	-2,1	-6,8
	1200	-4,9	-6,6	-3,5	-11,2	-1,5	-4,4	-5,3	-3,4	-6,1
a_f	800	-3,6	-5,2	-2,4	-9,6	-0,8	-2,2	-4,8	1,1	-7,3
	1000	-4,9	-6,8	-3,5	-11,7	-1,4	-4,2	-5,6	-2,5	-6,9
	1200	-5,1	-7,0	-3,7	-11,8	-1,6	-4,8	-5,5	-3,8	-6,2

ных, поэтому нами использовался математический эксперимент [14].

С некоторым приближением перечисленные выше факторы можно отождествить с погрешностями, возникающими вследствие расчета с «неточными» значениями параметров σ , ϵ/k . Для определения влияния погрешностей на конечный результат расчетов можно предположить задать величины потенциальных параметров, отличающиеся от некоторых исходных на заданную величину, например, на $\pm 10\%$ или $\pm 30\%$. В частности, изменение σ и ϵ/k на $\pm 10\%$ соответствует для некоторых веществ изменению переменных параметров $\sigma(T)$ и $\epsilon/k(T)$ в работе [232].

В таблицах 17.6 и 17.7 показано влияние погрешностей на величины отклонений $\delta\Phi\%$

чины потенциальных параметров изменялись одинаково у всех веществ. Основанием для этого является слабое влияние межмолекулярных сил на равновесный состав и примерно одинаковые значения T^* для основных компонентов продуктов сгорания.

Как видно, характер изменения отклонений в зависимости от $\delta\sigma$ и $\delta\epsilon/k$ для всех термодинамических функций примерно одинаков и в диапазоне $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k = \pm 10\%$ близок к линейному. С ростом температуры «неточность» значений потенциальных параметров все меньше влияет на конечные результаты. При ошибках в значениях параметров $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k = \pm 10\%$ при $T \geq 1200^\circ\text{K}$ погрешность в определении величин отклонений $\delta\Phi\%$ может составить 20—30%.

Таблица 17.7

Влияние погрешностей $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k$ на равновесный состав

Компо- нент	Изменение потенциальных параметров, %								
	$\delta\sigma=0$ $\delta\epsilon/k=0$	$\delta\sigma=10$	$\delta\sigma=-10$	$\delta\sigma=30$	$\delta\sigma=-30$	$\delta\epsilon/k=10$	$\delta\epsilon/k=-10$	$\delta\epsilon/k=30$	$\delta\epsilon/k=-30$
CH ₄	0,0485	0,0487	0,0483	0,0493	0,0479	0,0486	0,0484	0,0489	0,0482
CO	0,0015	0,0014	0,0014	0,0015	0,0014	0,0015	0,0014	0,0015	0,0014
CO ₂	0,2051	0,2050	0,2052	0,2047	0,2054	0,2050	0,2052	0,2048	0,2053
H ₂	0,0085	0,0076	0,0093	0,0057	0,0105	0,0081	0,0089	0,0071	0,0096
H ₂ O	0,4047	0,4053	0,4041	0,4066	0,4032	0,4050	0,4044	0,4057	0,4039
N ₂	0,3317	0,3318	0,3315	0,3321	0,3313	0,3317	0,3316	0,3319	0,3315

Таблица 17.8

Влияние погрешностей $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k$ на характеристики продуктов сгорания

Величины	Исходные σ , ϵ/k			Увеличенные σ , ϵ/k			Уменьшенные σ , ϵ/k		
	$\epsilon=1$	$M=1$	$\epsilon=250$	$\epsilon=1$	$M=1$	$\epsilon=250$	$\epsilon=1$	$M=1$	$\epsilon=250$
p	25,0	13,80	0,10	25,0	13,76	0,10	25,0	13,83	0,10
T	2735	2438	930,3	2729	2431	929,2	2739	2442	931,0
i	120,3	-564,4	-3887	120,3	-573,2	-3893	120,3	-566,9	-3884
s	11,56	11,56	11,56	11,56	11,56	11,56	11,56	11,56	11,56
μ	18,992	19,007	19,380	18,993	19,007	19,391	18,991	19,007	19,374
$\alpha_p \cdot 10^3$	0,362	0,407	1,548	0,359	0,405	1,560	0,364	0,408	1,540
$\beta_T \cdot 10^3$	3,908	7,142	1028	3,860	7,108	1029	3,942	7,163	1028
c_p	2,339	2,234	5,058	2,339	2,234	5,121	2,343	2,234	5,017
κ	1,238	1,247	1,206	1,239	1,248	1,206	1,238	1,246	1,206
a	1247	1170	684	1261	1178	683	1237	1165	684
β	—	1683	—	—	1673	—	—	1690	—
$\bar{F}$	—	1,0	21,356	—	1,0	21,431	—	1,0	21,299
I_s^n	—	—	2887	—	—	2889	—	—	2885

и равновесный состав продуктов сгорания топлива $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ при $\alpha_{\text{ок}}=0,8$ и $p=30 \text{ МН/м}^2$ (независимые переменные $\alpha_{\text{ок}}$, p , T). Равновесный состав представлен мольными долями, которые обозначены химическими формулами веществ. Для более четкого выявления роли погрешностей $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k$ расчеты выполнены при невысоких температурах; вели-

При оценке влияния погрешностей в потенциальных параметрах $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k$ на величины отклонений $\Phi - \Phi_{\text{ид}}$ таких характеристик, как температура в камере сгорания, расходный комплекс β , удельный импульс, значения $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k$ назначались дифференцированно (для атомов и свободных радикалов $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k = \pm 30\%$, для C_2H_4 , O_2 , N_2 , $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k = \pm 5\%$,

для остальных молекул $\delta\sigma$, $\delta\epsilon/k = \pm 10\%$). Результаты расчетов для топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $\alpha_{ок} = 0,5$, $\epsilon = 250/1,0$ представлены в таблице 17.8. Ввиду незначительного влияния при высоких температурах сил межмолекулярного взаимодействия в таблице даны значения самих функций, а не отклонений ΔF . Размерности основных величин: c_p , s — кдж/кг. град; T — °К, p — МН/м², β , I_s^n — м/сек. Как видно, результаты расчетов сравнительно слабо чувствительны к погрешностям в потенциальных параметрах.

§ 4. ВЫВОДЫ

Представленный выше анализ влияния межмолекулярных взаимодействий, а также специальные расчеты, выполненные при подготовке Справочника, позволяют сделать следующие выводы.

Для гомогенных рабочих тел в основном диапазоне используемых в Справочнике параметров $\alpha_{ок}$, $p_{со}$, ϵ изменение термодинамических свойств, по сравнению с приводимыми в таблицах, в случае учета межмолекулярных взаимодействий может составить:

- а) в мольных долях равновесного состава $\sim 1-2\%$;
- б) в термодинамических функциях: энтальпии, энтропии $\sim 0,5\%$;
- в дифференциальных свойствах: теплоемкостях и их отношении, скорости звука и т. п. $\sim 2-3\%$;

в) в термодинамических характеристиках: температуре в камере сгорания и сопле, молекулярном весе, удельном импульсе в пустоте $\sim 0,2-0,3\%$;

в расходном комплексе β , удельной и отнесенительной площади $\sim 0,5-0,8\%$;

величина среднего показателя изэнтропы расширения практически не изменяется;

г) в величинах теплофизических коэффициентов вязкости η и теплопроводности λ_f , $\lambda \sim 1-2\%$.

Таким образом, термодинамические свойства приводимых в Справочнике гомогенных продуктов сгорания, полученные с использованием уравнения состояния идеального газа, практически совпадают с характеристиками, найденными с учетом межмолекулярных взаимодействий. Роль межмолекулярных взаимодействий для приводимых в Справочнике продуктов сгорания в большинстве случаев незначительна.

Анализ влияния межмолекулярных взаимодействий на характеристики гетерогенных продуктов сгорания существенно сложнее, чем для гомогенных. В этом случае, наряду с уравнением состояния газовой фазы продуктов сгорания, необходимы сведения о $p-v-T$ свойствах и уравнении состояния вещества в конденсированном состоянии при высоких температурах. Для большинства рассматриваемых в настоящем Справочнике индивидуальных конденсированных веществ такие сведения отсутствуют.

Глава XVIII

ОСОБЕННОСТИ ОДНОФАЗНОГО ТЕЧЕНИЯ В СОПЛЕ

Изложенные выше методы расчета процессов горения и расширения продуктов сгорания с равновесными физико-химическими превращениями позволяют определять идеальный (теоретический) удельный импульс в пустоте, тягу и расход при известных параметрах идеальной камеры сгорания и сопла.

В идеальном сопле происходит идеальный процесс расширения, для которого вдоль каждой линии тока энтропия неизменна и отсутствует обмен энергией с внешней средой через стенки сопла. В любом сечении идеального сопла статическое давление постоянно, а скорость газа параллельна оси.

Действительный процесс расширения отличается от идеального и сопровождается потерями импульса. В настоящей главе в основ-

ном рассматриваются три вида потерь импульса: потери на рассеяние, на трение и потери, связанные с неравновесным протеканием физико-химических процессов в газовой фазе. Эти три вида потерь обычно являются основными и тесно связаны с газодинамическими и физико-химическими явлениями, имеющими место при течении газа в сопле. Изменения тяги, обусловленные искажениями контура сопла и неавтомодельностью истечения, иллюстрируются на типичных конкретных примерах.

В главе рассматриваются лишь однослойные течения газовой фазы. Эффекты, обусловленные наличием конденсированной фазы в продуктах сгорания, рассмотрены в главе XIX, влияние неоднородности состава — в главе XX.

1.1. Профилирование сопел

Построение контура сверхзвуковых сопел основано на решении системы уравнений газовой динамики. При отсутствии необратимых процессов эта система для установившегося безвихревого осесимметричного (двумерного) течения невязкого и нетеплопроводного газа может быть записана в следующем виде:

$$(u^2 - a^2) \frac{\partial u}{\partial x} + uv \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) + (v^2 - a^2) \frac{\partial v}{\partial y} = a^2 \frac{v}{y}, \quad (18.1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (18.2)$$

где u, v — проекции скорости потока w на оси координат x, y ; ось x направлена вдоль оси сопла, ось y — перпендикулярно ей.

Система дифференциальных уравнений (18.1) — (18.2) в зависимости от скорости течения может быть различного типа: эллиптического ($M < 1$), параболического ($M = 1$) и гиперболического ($M > 1$). Соответственно, различны методы (в основном численные) решения системы. Поэтому вопросы профилирования дозвуковой и сверхзвуковой частей сопла обычно рассматриваются отдельно.

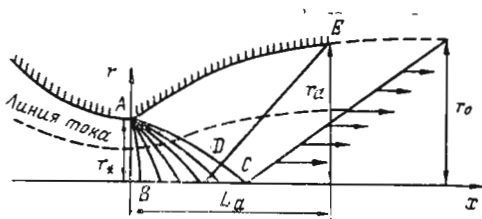
Профиль дозвуковой части сопла может быть найден решением системы уравнений (18.1) — (18.2) при конкретных граничных условиях. Однако решение этой системы чрезвычайно сложно. Полные и точные расчеты потока в дозвуковой части сопла получены только в последнее время [329]. Поэтому широкое распространение для профилирования дозвуковой части сопла получили эмпирические соотношения, подробно рассматриваемые в учебной и специальной литературе.

Основой построения теоретического профиля сверхзвуковой части сопла является решение методом характеристик дифференциальных уравнений (18.1) — (18.2) [226, 307].

В настоящее время достаточно хорошо развиты и внедрены в практику методы построения оптимальных сопел реактивных двигателей [307, 331, 392, 481, 498, 721, 722, 922]. Согласно этим методам, сопло реактивного двигателя имеет в минимальном сечении угловую точку (см. фиг. 18.1). При обтекании угловой точки A поток ускоряется вдоль оси сопла до заданной скорости на кратчайшей длине по сравнению с любыми другими методами ускорения потока за счет обтекания стенки [482]. В некоторых случаях для уменьшения конвективных тепловых потоков или из-за технологических соображений сверхзву-

ковая окрестность критического сечения выполняется в виде дуги окружности небольшого радиуса порядка $0,2 \div 0,5 r_*$.

Расчет ускорения потока начинается от некоторой начальной характеристики AB , которая может быть получена как из расчета трансзвукового потока при криволинейной поверхности перехода через скорость звука [329], так и путем разложения решения в ряд по характеристической координате при плоской поверхности перехода [227]. Обычно при расчете сверхзвукового контура сопла используется предположение о плоской поверхности перехода.



Фиг. 18.1. Геометрия оптимального сопла

Разгонный участок сверхзвукового сопла заканчивается последней характеристикой вера волн разрежения AC . Контур сверхзвуковой части сопла получается в результате численного решения методом характеристик [225] задачи Гурса между характеристиками AD и DE .

В качестве характеристик DE можно использовать либо экстремальную характеристику [392, 481, 721, 922], либо характеристику с равномерным и параллельным оси потоком на ней [307, 331, 498], начинающуюся в этом случае в конечной точке C характеристики AC .

В первом случае длина и радиус выходного сечения сопла оптимального контура определяются в результате численного решения вариационной задачи о нахождении из семейства контуров сопел сопла, реализующего максимальный удельный импульс при конкретных габаритных ограничениях (заданной длине, заданной площади выходного сечения или заданной площади боковой поверхности).

При использовании равномерной характеристики оптимальное сопло определяется в результате укорочения контура, рассчитанного на равномерное и параллельное оси течение. При одинаковых длине и радиусе выходного сечения контуры сопел, построенные на базе экстремальной характеристики, и контуры сопел, полученные укорочением сопла, рассчитанного на равномерное и параллельное оси течение на выходе, незначительно отличаются как по форме, так и по потерям удельного импульса [307].

В связи с этим в настоящее время при проектировании оптимальных сопел в качестве исходного нередко используется семейство сопел с равномерным и параллельным осью потоком на выходе. Сопла этого семейства характеризуются двумя параметрами: показателем изэнтропы расширения n и числом M_0 , т. е. числом Маха сопла с равномерным и параллельным осью потоком на выходе. Задание длины или радиуса выходного сечения укороченного сопла при известных M_0 и n однозначно определяет координаты контура от критического до выходного сечения сопла.

Методы решения системы уравнений (18.1)—(18.2) развиты для газа постоянного состава с постоянным отношением теплостойкости κ . Тем не менее при исследовании течений в соплах с равновесными физико-химическими превращениями удается, используя с небольшими изменениями эти методы, оценить влияние равновесного изменения свойств газа на параметры контура сопла, потери удельного импульса на рассеяние ζ_p и трение ζ_{tr} [224, 331, 722]. В этом случае энтропия газа во всем поле течения (при отсутствии поверхностей сильных разрывов) сохраняется постоянной, поэтому с помощью результатов термодинамического расчета равновесного расширения представляется возможным получить зависимость давления от плотности $p=f(\rho)$ при $s=\text{const}$.

Так, в работе [331] эта зависимость была получена в виде:

$$\bar{p} = \bar{p}^n + a_0 + a_1 \bar{p} + a_2 \bar{p}^2, \quad (18.3)$$

где

$$\bar{p} = \frac{p}{p_{co}}, \quad \bar{\rho} = \frac{\rho}{\rho_{co}},$$

$$n = \ln \bar{p}_a / \ln \bar{\rho}_a,$$

$\bar{\rho}_a$ — значение плотности, близкое к минимальному значению плотности в потоке, $\bar{p}_a$ — соответствующее $\bar{\rho}_a$ давление. Полученная таким образом зависимость $\bar{p}=f(\bar{\rho})$ использовалась авторами [331] при расчетах методом характеристик сверхзвукового течения в осесимметричных соплах с угловой точкой, при этом результаты расчета сравнивались с соответствующими результатами для смеси с постоянным значением показателя адиабаты $\kappa=n$. Применительно к продуктам сгорания ряда применяемых топлив авторами [331] получено численное решение смешанной задачи (расчет течения между характеристикой и стенкой) и задачи Гурса для равновесного течения. В результате этих исследований в работе [331], в частности, показано, что расчет изменения параметров газа по соплу и расчет удельного импульса необходимо проводить с учетом изменения свойств продуктов

сгорания, так как расчет по газодинамическим функциям с $\kappa=n=\text{const}$ может привести к заметным ошибкам. В то же время расчет коэффициентов потерь импульса на рассеяние ζ_p и трение ζ_{tr} , выбор оптимальных размеров сопел можно проводить с достаточной для практики точностью, используя значение среднего показателя изэнтропы расширения $n=\text{const}$.

Таким образом, в случае равновесного течения влияние изменения свойств продуктов сгорания на геометрию контура и на коэффициенты потерь удельного импульса ζ_p и ζ_{tr} может быть учтено соответствующим выбором значения n для каждой конкретной топливной композиции.

Геометрические характеристики контуров, задаваемые обычно в относительной форме, приводятся в таблицах контуров. Полезными являются и различные аналитические зависимости, аппроксимирующие таблицы.

Так, И. И. Поляковым предложены приближенные формулы, позволяющие рассчитать длину и боковую поверхность укороченного сопла из семейства сопел с угловой точкой и равномерным и параллельным осью потоком на выходе, если известен показатель адиабаты (изэнтропы) n , относительный радиус выходного сечения ($\bar{r}_a = r_a/r_*$) и степень укорочения сопла $z = (\bar{r}_a - 1)/(\bar{r}_0 - 1)$ (см. фиг. 18.1).

Эти формулы имеют вид:

$$\bar{L}_a = \bar{L}_0 \{0,32 + 0,68 \exp[-a_L(1-z)^n]\}, \quad (18.4)$$

$$\bar{S}_a = \bar{S}_0 - \frac{\bar{r}_a^{2,6}}{\sqrt{\bar{r}_a - 1}} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - a_s}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{z} - a_s}} \right), \quad (18.5)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \bar{L}_0 &= 3,16 \bar{r}_a^{1,055+0,1n^4}, \\ a_L &= 2,73 + 0,9(n-1)^{0,125}, \\ \bar{n} &= 0,7 - 0,03 \sqrt{\bar{r}_a}, \\ \bar{S}_0 &= 5,62 \bar{r}_a^{2,14+10(n-1)^4}, \\ a_s &= \sigma_1 - \frac{\sigma_2}{\sqrt{\bar{r}_a - 1}}, \\ \sigma_1 &= 0,984 + 5,5(n-1)^4, \\ \sigma_2 &= 0,045 + 2,25(n-1)^6. \end{aligned} \right\} \quad (18.6)$$

Здесь $\bar{L}_a$ — длина сверхзвуковой части сопла, отнесенная к радиусу критического сечения; $\bar{S}_a$ — боковая поверхность сверхзвуковой части сопла, отнесенная к площади критического сечения; $\bar{L}_0$ и $\bar{S}_0$ — относительная длина и поверхность неукороченного сопла с равномерным потоком на выходе при $\bar{r}_a = \bar{r}_0$.

Формулы (18.4—18.6) применимы в диапазоне $n = 1,2 \div 1,25$, $z = 0,4 \div 1$ и $\varepsilon = 20 \div 10\,000$; точность расчета $\bar{L}_a$ и $\bar{S}_a$ по этим формулам составляет $\approx 5-10\%$.

1.2. Особенности процесса расширения. Коэффициенты потерь

При течении реального газа в сверхзвуковом сопле процесс расширения происходит с заметным отличием от принятой ранее модели идеального процесса расширения, что приводит к возникновению потерь тяги. Отличие действительной тяги от идеальной вызывается различными по своей природе газодинамическими и физико-химическими явлениями, из которых определяющими являются следующие.

В процессе расширения, в силу трехмерности (в общем случае) течения, газодинамические и термодинамические параметры не сохраняются постоянными в поперечном сечении сопла, в частности вектор скорости не параллелен оси сопла, давление и число M может заметно изменяться в направлении от оси сопла к стенке. Неравномерность параметров в выходном сечении приводит к потерям тяги на рассеяние, так как при фиксированной площади выходного сечения максимальной тягой обладает идеальное сопло с равномерным и параллельным оси потоком [481, 721].

При течении в сопле вязкого и теплопроводного газа вблизи стенок нарастает пограничный слой. Сила трения, действующая в направлении, противоположном силе тяги, а также перераспределение давления на стенках сопла, связанное с наличием пограничного слоя, приводят к возникновению потерь на трение.

Процесс расширения газа в сопле сопровождается физико-химическими превращениями (изменением степени возбуждения колебательных степеней свободы, реакциями рекомбинации и диссоциации и т. п.), времена протекания которых могут быть сравнимы со временем пребывания элемента объема в сопле. В этом случае физико-химические процессы протекают неравномерно, что приводит к потерям тяги по сравнению с идеальным равновесным процессом истечения.

Вследствие особенностей технологического процесса производства, особенностей теплообмена и разгара сопла в процессе работы двигателя контур реального сопла отличается от расчетного, специальным образом спроектированного оптимального контура, что, как правило, вызывает увеличение потерь тяги.

Наличие внешнего давления, превышающего давление на контуре сопла в выходном сечении, может изменять распределение давления по стенке сопла. Это изменение возможно как за счет передачи давления по дозвуковой части пограничного слоя (при малой разнице внешнего давления и давления на стенке), так и за счет отрыва потока от стенок сопла при большом различии этих давлений. Эти яв-

ления приводят к изменению тяги сопла. В случае, если давление во внешней среде меньше давления на стенке сопла в выходном сечении, внешнее давление не влияет на распределение давления на стенке.

Поскольку при выборе сопла используются результаты термодинамического расчета, сравнение действительного и идеального сопел следует проводить при следующих условиях:

а) секундные расходы обоих сопел одинаковы;

б) в критическом сечении сравниваемых сопел (за исключением пограничного слоя в действительном сопле) имеет место одинаковое распределение параметров и свойств потока, которое соответствует равновесному состоянию рабочего тела;

в) действительное и идеальное сопла имеют одинаковые площади выходного сечения сопла (площади критических сечений могут при этом различаться);

г) действительное и идеальное сопла имеют равные значения полного давления на входе в сопло p_{co} , которое в случае необходимости может быть усреднено по расходу:

$$p_{co} = \frac{1}{G} \int p_{co} dG = \frac{1}{G} \left(\int p_{co} dG \right)_{ид}. \quad (18.7)$$

Здесь и далее величины без индексов относятся к действительным параметрам сопла, с индексом «ид» — к теоретическим.

Количественно совершенство действительного сопла оценивается коэффициентами, характеризующими отклонения реальных процессов от идеальных. Важнейшие из них такие:

1. Коэффициент расхода сопла

$$\mu_c = \frac{G}{G_{ид}} \quad (18.8)$$

при

$$F_* = F_{*ид}, \quad p_{co} = (p_{co})_{ид}.$$

Для продуктов сгорания с постоянным значением показателя адиабаты κ величину $G_{ид}$ можно определить по формуле (13.54).

2. Коэффициент сопла

$$\varphi_c = \frac{I_s^n}{I_{sид}^n} \quad (18.9)$$

при

$$G = G_{ид}, \quad F_a = F_{aид}, \quad p_{co} = (p_{co})_{ид}.$$

Для случая, когда через идеальное сопло течет идеальный газ с постоянным показателем адиабаты κ , расчет $I_{sид}^n$ может быть произведен по формуле (13.59).

При таком определении величины φ_c значения удельного импульса $I_{sнд}^n$, I_s^n должны быть определены без учета потерь, обусловленных несовершенством организации процессов в камере сгорания.

3. Коэффициент потерь импульса в сопле

$$\zeta_c = \frac{I_{sнд}^n - I_s^n}{I_{sнд}^n} = 1 - \varphi_c. \quad (18.10)$$

В соответствии с перечисленными выше причинами, вызывающими потери импульса в действительном сопле, коэффициент потерь импульса можно записать так:

$$\zeta_c = \zeta_p + \zeta_{тр} + \zeta_n, \quad (18.11)$$

где ζ_p — коэффициент потерь импульса на рассеяние;

$\zeta_{тр}$ — коэффициент потерь импульса на трение;

ζ_n — коэффициент потерь импульса, учитывающий неравновесное протекание физико-химических процессов.

В общем случае в формулу коэффициента потерь импульса (18.11) должны входить члены, учитывающие взаимное влияние коэффициентов ζ_p , $\zeta_{тр}$, ζ_n друг на друга. Вследствие того, что каждый из коэффициентов ζ_i относительно мал, коэффициентами, учитывающими взаимное влияние различных процессов, обычно пренебрегают.

Методы расчета каждого из указанных коэффициентов потерь импульса приведены в следующих параграфах.

§ 2. ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА НА РАССЕЯНИЕ

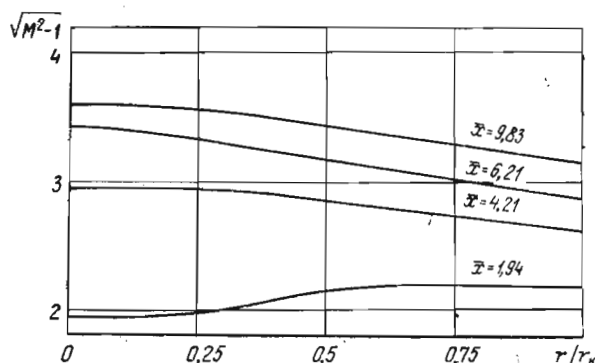
Ниже рассмотрены потери удельного импульса на рассеяние, возникающие вследствие укорочения сверхзвуковой части контура сопла, спрофилированного на равномерное и параллельное оси течение на выходе. Для этого сопла коэффициент потерь импульса на рассеяние зависит от длины сверхзвуковой части, радиуса выходного сечения сопла и среднего показателя изоэнтропы расширения.

2.1. Потери удельного импульса на рассеяние в теоретическом контуре

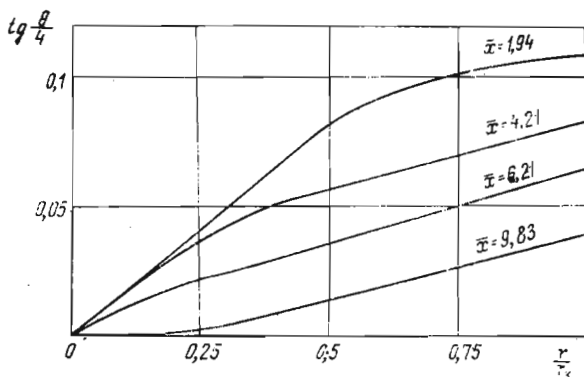
Как упоминалось, в укороченных профилированных соплах может иметь место значительная неравномерность скорости по величине и направлению. В качестве примера на фиг. 18.2 и 18.3 приведены соответствующие данные для величин $\sqrt{M^2 - 1}$ и $\lg \frac{\theta}{4}$ (θ — угол наклона скорости w к оси x) в четырех по-

перечных сечениях оптимального сопла ($n = 1,16$, $M_0 = 3,72$, $\bar{L}_0 \approx 25$), иллюстрирующие значительную неравномерность потока.

Для процесса расширения, характеризующегося средним показателем изоэнтропы расширения n , коэффициент потерь импульса на рассеяние



Фиг. 18.2. Распределение величины $\sqrt{M^2 - 1}$ в поперечных сечениях оптимального сопла (r_k — радиус сопла в данном сечении, $\bar{x} = x/r_*$)



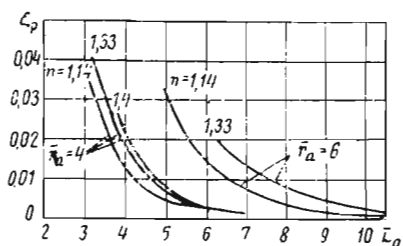
Фиг. 18.3. Распределение величины $\lg \theta/4$ в поперечных сечениях оптимального сопла (r_k — радиус сопла в данном сечении, $\bar{x} = x/r_*$)

сопла с плоской поверхностью перехода через скорость звука в критическом сечении определяется по формуле [331]:

$$\zeta_p = \frac{\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}} [z(\lambda_a) - 1] - P}{\left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}} z(\lambda_a)}, \quad (18.12)$$

где $P = \int_{\bar{r}_{co}}^{\bar{r}_a} \frac{p}{\rho_{co}} \bar{r} d\bar{r}$ — безразмерный интеграл спроектированных на ось x сил давления, $\bar{r} = \frac{r}{r_*}$ — относительный радиус.

В качестве примера на фиг. 18.4 построены зависимости величины ζ_p от определяющих ее различных параметров. Как видно, при фиксированном радиусе выходного сечения сопла с увеличением длины последнего величина ζ_p уменьшается, так как неравномерность параметров в поперечном сечении уменьшается с увеличением длины сопла. При фиксированной длине сопла с увеличением радиуса выходного сечения величина ζ_p увеличивается, так как увеличивается неравномерность параметров потока.



Фиг. 18.4. Зависимость ζ_p от длины сопла при различных радиусах сечения на выходе и показателях изэнтропии

Если задать радиус выходного сечения сопла и его длину и изменять при этом величину n , то в точку с заданными r_a и L_a приходят различные контуры сопел, соответствующие различным показателям n . Величина ζ_p у этих контуров зависит от значения n и увеличивается с увеличением последнего. Однако зависимость ζ_p от показателя изэнтропии n довольно слабая, так как даже при увеличении n от 1,14 до 1,40 ζ_p увеличивается всего на 0,005—0,007 (фиг. 18.4). Отметим, что контуры сопел, построенные для разных n и приходящие в одну точку, также различаются незначительно.

Для практических расчетов весьма полезными являются различные аппроксимирующие зависимости для определения величин ζ_p . Например, Поляковым предложена приближенная формула, позволяющая определять потери на рассеяние для семейства укороченных сопел с угловой точкой (неукороченное сопло — сопло с равномерным и параллельным потоком на выходе) при известных n , r_a и степени укорочения сопла z . Эта формула имеет вид:

$$\zeta_p = \frac{A_p \left\{ \exp \left[n_1 \left(1 - \frac{\bar{r}_a}{\bar{r}_0} \right) \right] - 1 \right\}}{\exp n_1 - 1}, \quad (18.13)$$

где

$$\left. \begin{aligned} A_p &= 1,52 \{ \exp [-30(n-1)] + 0,1 \}, \\ n_1 &= 1,45 \bar{r}_0^{0,25} - 0,005 \bar{r}_0, \\ \bar{r}_0 &= 1 + \frac{\bar{r}_a - 1}{z} \end{aligned} \right\} \quad (18.14)$$

Выражение (18.13) применимо в диапазоне $n = 1,1 \div 1,25$, $z = 0,4 \div 1$, $\epsilon = 2 \div 10000$; точность определения ζ_p при этом составляет $\sim 5-10\%$ величины ζ_p .

В ряде случаев для модельных и сравнительных испытаний используются конические сопла. Потери импульса на рассеяние в конических соплах определяют по приближенной формуле вида:

$$\zeta_p = \sin^2 \frac{\theta_k}{2}, \quad (18.15)$$

где θ_k — полуугол раскрытия сверхзвуковой части конического сопла.

Как известно, потери импульса на рассеяние в сопле с радиальным течением (течение от источника) рассчитываются точно. Однако учитывая тот факт, что в коническом сопле принципиально невозможно реализовать радиальное течение [309], для расчета потерь импульса пользуются не точным выражением, а приближенным, в котором сохранен главный член точного выражения для радиального течения. Специальная экспериментальная и расчетная проверка (течение в коническом сопле рассчитывалось методом характеристик при различной форме трансзвуковой области) показывает, что расчетные значения потерь на рассеяние, определяемые по формуле (18.15), согласуются с экспериментом при $\zeta_p < 5\%$ с точностью до 0,5% [307].

Выше рассмотрены потери на рассеяние, возникающие только вследствие укорочения сверхзвуковой части контура сопла, рассчитанного на равномерное и параллельное течение. Однако, кроме неравномерности полей давлений и скоростей, вызванной укорочением сопла, может возникнуть дополнительная неравномерность потока, обусловленная отличием формы звуковой линии в критическом сечении реального сопла от принятой в расчете сверхзвукового контура прямолинейной формы. Неравномерность потока в критическом сечении сопла обусловлена тем, что окрестность критического сечения со стороны дозвуковой части выполняют в виде дуги окружности. Это приводит к появлению криволинейной поверхности перехода через скорость звука. Неравномерность скорости в критическом сечении трансформируется по сверхзвуковой части и в выходном сечении может появиться дополнительная неравномерность потока. Однако распространение малых возмущений, влияние которых уменьшается с ростом числа M , носит затухающий характер. На примере конических сопел это показано в работе [180]. При радиусах очертания критического сечения, больших 0,5 r_* и $M_0 > 1,5$ дополнительные потери на рассеяние относительно невелики и не превышают 0,2% [330].

2.2. Потери удельного импульса из-за геометрических отклонений профиля сопла

Изготовленное в производстве сверхзвуковое сопло зачастую из-за конструктивных требований, особенностей технологического процесса, разгара сопла в процессе работы имеет отклонения геометрических размеров от расчетного (теоретического) профиля. Эти отклонения возможны как в сверхзвуковой, так и в дозвуковой частях сопла.

Для сверхзвуковой части сопла дополнительные потери импульса на рассеяние вследствие геометрических отклонений связаны в основном с изменением местных углов наклона контура. Эти потери можно рассчитать по приближенному выражению [307]:

$$\Delta \zeta_p = \frac{2n \left(\frac{2}{n+1} \right)^{-\frac{1}{n-1}}}{[0,455r_a + 1,7]z(\lambda_a)} \int_A^B \frac{\bar{r}_n(M) M^2}{V^{M^2-1}} \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\tan \theta}{4} \frac{nM^4 + (M^2-2)^2}{(M^2-1)^{3/2}} \right\} (\delta\theta)^2 d\bar{x}, \quad (18.16)$$

где $\delta\theta$ — разница в углах наклона к оси x искаженного и расчетного контура при одинаковых x , M — число Маха на расчетном контуре

Определение числа M_n на стенке искаженного контура при известном числе M в заданной точке расчетного контура производится по формулам

$$\delta M = \frac{M \left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right)}{\sqrt{M^2-1}} \delta\theta, \quad (18.17) \\ M_n = M + \delta M.$$

Отметим, что локальные деформации оптимального контура при $\delta\theta \approx 0,05-0,15$ приводят к дополнительным потерям, не большим 0,2%. Это является следствием общего свойства выбранного семейства контура сопел, [307, 331], которое близко к семейству контуров сопел, спроектированных на основе строгих вариационных принципов.

Если производится скругление угловой точки радиусом $R_{ск}$ (см. фиг. 18.5), то при

$$\bar{R}_{ск} = \frac{R_{ск}}{r_*} < 1$$

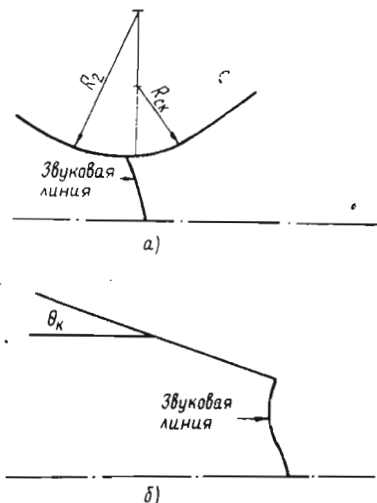
дополнительные потери удельного импульса за счет скругления угловой точки можно приближенно определить по формуле

$$\Delta \zeta_p = 0,002 \bar{R}_{ск}. \quad (18.18)$$

При этом соответствующее увеличение длины и боковой поверхности сопла примерно составляет:

$$\left\{ \begin{aligned} \Delta L_c &= \bar{R}_{ск} \left(1 + \frac{r_a-1}{z} \right) \times \\ &\times (0,009 + 0,0217 \exp [(1-r_a)/8z]) \\ \Delta S_c &= 2\Delta L_c. \end{aligned} \right. \quad (18.19)$$

Таким образом, коэффициент потерь импульса на рассеяние определяется как сумма основ-



Фиг. 18.5. Геометрия трансзвуковой области

ной составляющей ζ_p , определяемой по формуле (18.12), и величин $\Delta \zeta_p$, вычисляемых по формулам (18.16) и (18.18).

§ 3. ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА НА ТРЕНИЕ

Для расчета потерь импульса на трение при течении в сопле вязкого теплопроводного газа необходимо ввести, помимо чисел M и $n(x)$, два безразмерных параметра подобия: число Re_{w_0} и фактор теплообмена $\bar{T}_w$. Определим их следующим образом:

$$Re_{w_0} = \frac{w_{max} \rho_{c0} L_c}{\eta_w}, \quad (18.20)$$

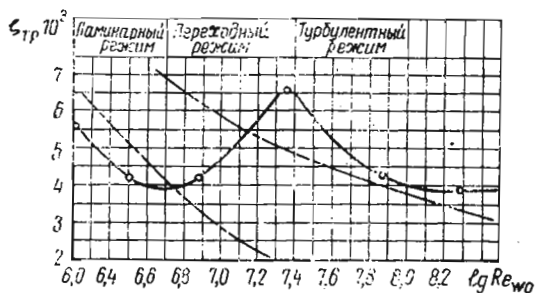
$$\bar{T}_w = \frac{T_w}{T_0}, \quad (18.21)$$

где w_{max} — скорость истечения газа в пустоту, L_c — полная длина сопла, ρ_{c0} — плотность торможения газа на входе в сопло, η_w — коэффициент вязкости газа при температуре T_w , T_w — температура стенки сопла. При отсутствии теплообмена в сопле фактор теплообмена $\bar{T}_w$ принимается равным 0,9, при наличии теплообмена $\bar{T}_w < 0,9$.

Известно, что в зависимости от числа Рейнольдса в пограничном слое возможен ламинарный, турбулентный или переходный режим течения. В результате специального экспериментального исследования состояния погранич-

ного слоя в оптимальных соплах (воздух, $M_a = 2,5 - 3,0$, $\bar{T}_w = 0,9$) установлено [307], что при числах $Re_{w_0} < 1 \cdot 10^7$ пограничный слой является ламинарным, а при числах $Re_{w_0} > 3 \cdot 10^7$ — турбулентным. В диапазоне чисел Re_{w_0} от 10^7 до $3 \cdot 10^7$ режим течения в пограничном слое является переходным.

Результаты экспериментального исследования представлены на фиг. 18.6 в виде зависимости потерь импульса на трение от числа Re_{w_0} . Как видно, при значениях $Re_{w_0} \approx 10^8$ и выше потери импульса на трение слабо зависят от числа Re_{w_0} .



Фиг. 18.6. Зависимость потерь на трение от числа Re_{w_0} при $\bar{T}_w = 0,9$ (точки — эксперимент, штрихпунктирная линия — расчет)

При значениях $\bar{T}_w < 0,9$ зависимость режимов течения в пограничном слое от числа Re_{w_0} вследствие влияния теплообмена может несколько изменяться, в связи с чем при значениях $\bar{T}_w \neq 0,9$ график фиг. 18.6 можно использовать лишь для приближенных оценок состояния пограничного слоя.

Возникновение области, в которой потери на трение практически не зависят от числа Re_{w_0} (область автомодельности зависимости потерь на трение от Re_{w_0}), связано с влиянием шероховатости [480]. Значение числа $Re_{авт}$, начиная с которого потери на трение автомодельны по числу Re_{w_0} , зависит от фактора теплообмена и степени шероховатости. Систематических данных о начале области автомодельности в зависимости от $\bar{T}_w$ и величины шероховатости не имеется. По мере накопления таких данных необходимо в расчетах потерь на трение корректировать величину числа $Re_{авт}$. Ниже везде принимается величина $Re_{авт} = 10^8$, для этого случая представлены основные расчетные данные.

В соплах современных двигателей возможны все режимы течения в пограничном слое. Для сопел двигателей малых тяг в пограничном слое возможен ламинарный режим течения, для сопел двигателей больших тяг — турбулентный. По проведенным оценкам при дав-

лениях на входе в сопло, больших 1 МН/м^2 , и тяге двигателя, большей 100 кН , пограничный слой в сопле является турбулентным. Определение режима течения в пограничном слое при известном числе Re_{w_0} можно проводить, базирясь на данных, представленных на фиг. 18.6.

Расчет потерь импульса на трение при турбулентном или ламинарном режиме течения в пограничном слое может быть выполнен на основе результатов, полученных в работах [2, 3]. Для расчета ламинарного пограничного слоя необходимые соотношения выведены [3] с использованием точных решений, которые удается получить для некоторых законов распределения скорости вне пограничного слоя. Выражения для расчета турбулентного пограничного слоя получены [2] на основе решения интегральных соотношений импульса и энергии для турбулентного пограничного слоя с учетом градиента давления в ядре потока. При решении этих соотношений используется гидродинамическая аналогия Рейнольдса и соответствующим образом обработанные многочисленные экспериментальные данные по теплообмену и трению для гладкой плоской пластины.

Следует отметить, что полученные расчетные формулы работы [3] экспериментально проверены лишь для ограниченного диапазона изменения параметров: число M_0 до 10, $\bar{T}_w \approx 0,5 \div 1$ и $\kappa = 1,4$. Для меньших значений $\bar{T}_w$ и других значений показателя адиабаты необходима еще тщательная проверка этих формул. Кроме того, экспериментальные зависимости, применяемые в работах [3, 614] и являющиеся основой для расчета турбулентного пограничного слоя, не учитывают влияния шероховатости стенок сопла.

Ниже приводятся формулы для расчета потерь удельного импульса на трение при ламинарном и турбулентном пограничном слое в сопле. В случае переходного режима течения в пограничном слое расчет потерь на трение следует производить по формулам для турбулентного пограничного слоя.

3.1. Расчет потерь удельного импульса на трение при ламинарном пограничном слое

Коэффициент потерь удельного импульса на трение рассчитывается по формуле [2, 17, 307]:

$$\zeta_{тр} = \frac{2\bar{\delta}_a^{**}}{1 + \frac{1}{nM_a^2}}, \quad (18.22)$$

где $\bar{\delta}_a^{**}$ — толщина потери импульса, отнесенная к радиусу выходного сечения сопла.

Для ламинарного пограничного слоя величина $\bar{\delta}_a^{**}$ определяется следующим образом [3]:

$$\bar{\delta}_a^{**} = \left[\frac{1}{\pi(M_{\text{ст}})} \right]^{\frac{n+1}{2n}} \frac{\bar{S}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{n-1} \right)^{\frac{1}{4}}}{\bar{r}_a} \frac{1}{\text{Re}_{w_0}^{1/2}} \frac{1}{\bar{T}_w} \times \bar{v}_T z(f, \bar{T}_w), \quad (18.23)$$

где $\pi(M_{\text{ст}})$ — газодинамическая функция давления; $M_{\text{ст}}$ — число Маха на стенке выходного сечения; $\bar{S}$ — длина образующей контура сопла, отнесенная к радиусу критического сечения; $\bar{v}_T$ — толщина потери энергии, отнесенная к радиусу выходного сечения; $z(f, \bar{T}_w)$ — функция, характеризующая профили скорости и температуры в пограничном слое.

Величины $\bar{v}_T$ и f определяются из выражений:

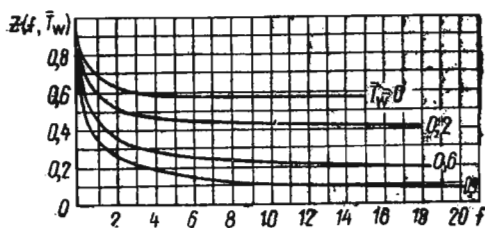
$$\bar{v}_T^2 = \frac{A}{\bar{r}_a^2 M_{\text{ст}}^B} \int_0^{\bar{S}} M^{B-1} [\pi(M)]^{\frac{3n-1}{2n}} \bar{r}^2 d\bar{S}, \quad (18.24)$$

$$f = - \frac{A \left[\frac{1}{\pi(M_{\text{ст}})} \right]^{\frac{7n-3}{2n}} \frac{d}{d\bar{S}} [\pi(M)]}{n \bar{r}_a^2 M_{\text{ст}}^{B+1}} \times \int_0^{\bar{S}} M^{B-1} [\pi(M)]^{\frac{3n-1}{2n}} \bar{r}^2 d\bar{S}, \quad (18.25)$$

где $\frac{d}{d\bar{S}} [\pi(M)]$ — производная от $\pi(M)$ по длине дуги образующей контура в данной точке. Коэффициенты A и B в зависимости от фактора теплообмена приведены в таблице 18.1, функция $z(f, \bar{T}_w)$ — на фиг. 18.7.

Таблица 18.1

$\bar{T}_w$	A	B
0	0,465	1,89
0,2	0,500	1,85
0,6	0,508	1,70
1	0,532	1,64



Фиг. 18.7. Функция $z(f, \bar{T}_w)$

Как видно из приведенных формул, коэффициент потерь импульса на трение при ламинарном режиме течения в пограничном слое увеличивается с увеличением длины сопла и с уменьшением $\bar{T}_w$, Γ_a и Re_{w_0} .

Расчет потерь импульса для данного контура сопла производится следующим образом. При заданных значениях $\bar{T}_w$ и Re_{w_0} и известному распределению чисел M по длине образующей сопла заданной геометрии по формулам (18.24) и (18.25) определяются значения $\bar{v}_T$ и f на выходе из сопла. Функция $z(f, \bar{T}_w)$ при известных величинах $\bar{T}_w$ и f определяется по графику фиг. 18.7. Затем по формулам (18.22) и (18.23) определяются потери на трение.

3.2. Расчет потерь удельного импульса на трение при турбулентном пограничном слое

При турбулентном режиме течения расчет коэффициента потерь импульса на трение при постоянном значении фактора теплообмена $\bar{T}_w$ по длине сопла с гладкой стенкой также производится по формуле (18.22). Однако толщина потери импульса $\bar{\delta}_a^{**}$, отнесенная к радиусу выходного сечения, определяется из выражения [2]:

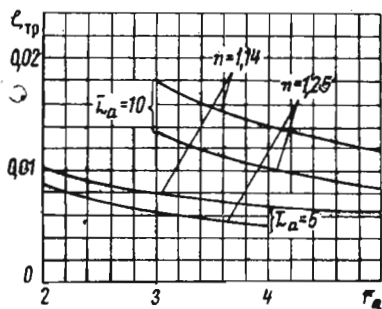
$$\bar{\delta}_a^{**} = \frac{\left(\frac{2}{n-1} \right)^{0,1}}{\text{Re}_{w_0}^{1/5}} \left[\frac{0,015}{\bar{T}_w^{0,5}} \right]^{\frac{4}{5}} \left(1 + \frac{n-1}{2} M_{\text{ст}}^2 \right)^{\frac{n+1}{2(n-1)}} \times \frac{1}{M_{\text{ст}}^{\gamma+1}} \times \left\{ \int_0^{\bar{S}} \frac{\bar{r}^{5/4} M^{1+\frac{5}{4}\gamma} d\bar{S}}{\left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right)^{\frac{1,36n-0,36}{n-1}}} \right\}^{\frac{4}{5}}, \quad (18.26)$$

где $\gamma = \frac{18}{7} \bar{T}_w - \frac{2}{7}$.

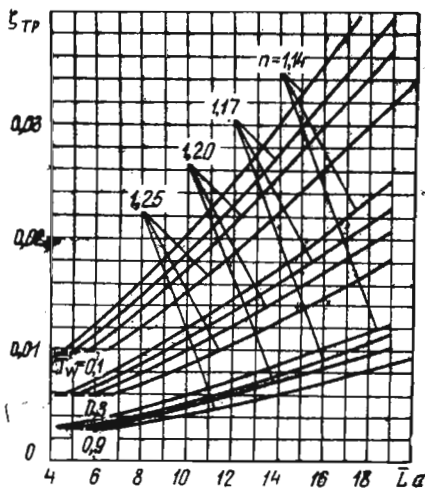
Формула (18.26) пригодна для расчета потерь на трение как в дозвуковой, так и в сверхзвуковой частях сопла.

Потери удельного импульса на трение при заданном значении Re_{w_0} зависят от длины сопла, радиуса выходного сечения, показателя изоэнтропы, фактора теплообмена $\bar{T}_w$ и распределения числа M по длине образующей сопла. На фиг. 18.8 и 18.9 представлены зависимости потерь импульса на трение в сверхзвуковой части сопла от всех этих параметров при турбулентном режиме течения в пограничном слое для семейства сопел с равномерным потоком на выходе. Как видно из этих фигур, при фиксированном радиусе выходного сечения величина $\zeta_{\text{тр}}$ увеличивается с увеличением длины

сопла, так как увеличивается поверхность сопла, на которую действуют силы трения. При фиксированной длине сопла с увеличением радиуса выходного сечения величина $\zeta_{тр}$ уменьшается, так как плотность газа вблизи стенок сопла падает. Кроме того, при фиксированных радиусе выходного сечения и длине сопла потери на трение увеличиваются с уменьшением



Фиг. 18.8. Зависимость потерь на трение в сверхзвуковой части сопла от радиуса выходного сечения при различной длине сверхзвуковой части сопла



Фиг. 18.9. Зависимость потерь на трение в сверхзвуковой части сопла от L_a при $r_a = 5$

фактора теплообмена $\bar{T}_w$ и показателя энтропии n , что связано с повышением плотности газа вблизи стенок сопла.

Приведенные на фиг. 18.8 и 18.9 результаты получены при значении $Re_{w_0} = Re_{авт} = 10^8$. Для чисел $Re < 10^8$ при турбулентном режиме течения пересчет потерь на трение производится по формуле

$$\frac{\zeta_{тр}(Re=10^8)}{\zeta_{тр}(Re)} = \left(\frac{Re_{w_0}}{10^8}\right)^{0.2}. \quad (18.27)$$

Как уже отмечалось, при $Re_{w_0} > 10^8$ можно принимать, что потери на трение не зависят от числа Re_{w_0} .

На фиг. 18.6 представлено сравнение потерь импульса на трение, определенных экспериментально при $\bar{T}_w = 0,9$ и $n = 1,4$, с результатами расчетов по приведенным выше формулам для ламинарного и турбулентного режимов течения. Из этого сравнения следует, что как в области турбулентного, так и в области ламинарного режимов течения результаты расчета и эксперимента согласуются между собой с точностью $\pm 20\%$, что лежит в пределах точности расчетов потерь на трение.

И. И. Поляковым предложена приближенная формула, позволяющая определять потери на трение при турбулентном режиме течения и $Re_{w_0} = 10^8$ для семейства сопел с угловой точкой при известном значении $n(n)$, r_a , z и $\bar{T}_w$. Эта формула имеет вид

$$\zeta_{тр} = \zeta_{тр.0} z^{0.1} [0,3 + 0,035 \exp(3z^3)], \quad (18.28)$$

где

$$\zeta_{тр.0} = 8 \cdot 10^{-3} \left(\frac{2,62}{n^2 \bar{T}_w^{1/3}} - 1 \right) (r_a - 1)^{1/2}. \quad (18.29)$$

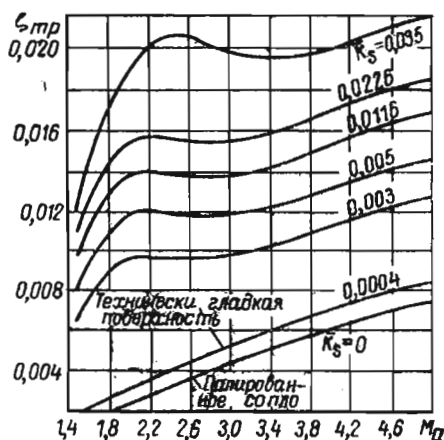
Формула (18.28) применима в диапазоне $n = 1,1 - 1,25$, $z = 0,4 - 1$, $\varepsilon = 20 - 1000$ и $\bar{T}_w = 0,1 - 0,9$. Точность аппроксимации $\zeta_{тр}$ по этой формуле соответствует 5—10% от величины $\zeta_{тр}$.

При наличии шероховатости на внутренней поверхности сопла величина потерь удельного импульса на трение при турбулентном режиме течения зависит от степени шероховатости или от относительной величины бугорков шероховатости $\bar{k}_s = k_s/d_*$, где k_s — величина бугорков шероховатости. В результате специального исследования [307], проведенного на холодном воздухе при $n = 1,4$, $\bar{T}_w = 0,9$ и $Re_{w_0} = 10^8$, получены данные по влиянию шероховатости на потери удельного импульса на трение. Результаты этих экспериментов для оптимальных сопел представлены на фиг. 18.10 в виде зависимости потерь на трение $\zeta_{тр}$ от числа Ma при различных значениях $\bar{k}_s$.

Из рассмотрения данных, представленных на фигуре 18.10, следует, что для технически гладкой поверхности ($\bar{k}_s \approx 0,0004$) потери на трение увеличиваются по сравнению с полированной поверхностью примерно на 0,001. Более крупная шероховатость приводит к резкому увеличению потерь импульса на трение.

Например, для сопла с $Ma \approx 4$ при $\bar{k}_s = 0$ $\zeta_{тр} = 0,006$; при $\bar{k}_s = 0,005$ $\zeta_{тр} = 0,013$, т. е. потери на трение увеличиваются более, чем в два раза. При наличии теплообмена в сопле ($\bar{T}_w < 0,9$) данные, представленные на фиг.

18.10, можно использовать лишь для оценочных расчетов, так как в настоящее время почти отсутствуют экспериментальные данные по совместному влиянию шероховатости и теплообмена при сверхзвуковом течении газа в сопле.



Фиг. 18.10. Потери на трение в сверхзвуковых соплах при различной шероховатости

Как видно, во всех случаях расчета коэффициента потерь импульса на трение необходимо знать распределение числа M вдоль контура сопла, которое обычно известно для теоретического контура. Учет влияния на $\zeta_{тр}$ искажений контура может быть сделан корректировкой чисел M по формуле (18.17).

Если распределение числа M вдоль контура сопла, получаемое обычно расчетами двумерного течения, неизвестно, то расчет потерь на трение можно провести приближенно, пользуясь распределением числа M для одномерного течения.

§ 4. ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТЬЮ

Значительную часть внутренней энергии расширяющихся в сопле продуктов сгорания составляет энергия диссоциации и энергия колебательных степеней свободы молекул.

При расширении газа в трансзвуковой и сверхзвуковой частях сопла по условиям равновесия диссоциация либо отсутствует, либо ее роль значительно меньше, чем в камере сгорания. В основном происходит рекомбинация молекул, в результате чего химическая энергия преобразуется в кинетическую. Однако вследствие больших градиентов газодинамических параметров в этой части сопла и конечного времени протекания физико-химических

процессов течение может отклоняться от равновесного, часть энергии замораживается и не преобразуется в кинетическую энергию струи. Газодинамические и термодинамические параметры при неравновесном течении могут заметно отличаться от параметров равновесного течения, в частности, удельный импульс в пустоте уменьшается по сравнению со случаем равновесного истечения. Исследование неравновесных течений в соплах дает возможность определять давление, температуру, состав и другие свойства продуктов сгорания при расширении.

Релаксационный процесс может оказывать существенное влияние на параметры течения, если время релаксации процесса сравнимо с характерным временем истечения и изменение энергии, связанное с этим релаксационным процессом, составляет значительную часть от общего изменения энергии. С этой точки зрения наиболее существенным является неравновесное протекание процессов диссоциации и рекомбинации, которые при расширении в сопле энергетически являются определяющими, а времена релаксации этих процессов сравнимы с характерным временем пребывания.

Ниже описан метод расчета и основные особенности неравновесных течений в соплах, представлены некоторые иллюстрирующие материалы. Конкретные результаты расчетов для ряда применяемых и перспективных топлив приводятся в соответствующих выпусках Справочника.

4.1. Метод расчета

Рассмотрим реагирующую газовую смесь, состоящую из q индивидуальных веществ. Смесь находится в энергетическом равновесии, ее термодинамическое состояние определяется температурой и давлением, мольными x_q или весовыми g_q долями индивидуальных веществ. Для индивидуальных веществ и всей смеси в целом справедливо уравнение состояния идеального газа.

Рассмотрим уравнения химической кинетики. Пусть в газовой смеси протекают l независимых химических реакций, каждая из которых, например, r -ая, описывается химической формулой

$$\sum_i \nu'_{ir} A_i \rightleftharpoons \sum_i \nu''_{ir} A_i, \quad (18.30)$$

где ν'_{ir} и ν''_{ir} — стехиометрические коэффициенты, показывающие, сколько молекул вещества A_i принимают участие в прямой (ν'_{ir}) и обратной (ν''_{ir}) реакциях.

Согласно [255, 262], скорость химической реакции r , например, в прямом направлении в

молях на единицу объема и единицу времени равна

$$W_+^{(r)} = K_+^{(r)}(T) \prod_{i=1}^q \left(\frac{\rho g_i}{\mu_i} \right)^{\nu_{ir}'} \quad (18.31)$$

Коэффициент пропорциональности $K_+^{(r)}(T)$, называемый константой скорости реакции, не зависит от концентраций индивидуальных веществ и является функцией температуры.

В соответствии с уравнением вида (18.31) скорость протекания реакции r равна

$$W_+^{(r)} - W_-^{(r)} = K_+^{(r)} \prod_i \left(\frac{\rho g_i}{\mu_i} \right)^{\nu_{ir}'} - K_-^{(r)} \prod_i \left(\frac{\rho g_i}{\mu_i} \right)^{\nu_{ir}''}, \quad (18.32)$$

где $W_+^{(r)}$, $W_-^{(r)}$, $K_+^{(r)}$, $K_-^{(r)}$ — скорости и константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно.

Для отношения констант скоростей реакции r в прямом и обратном направлении обычно принимается выражение, справедливое в условиях равновесия:

$$\frac{K_+^{(r)}}{K_-^{(r)}} = K_c^{(r)}(T), \quad (18.33)$$

где $K_c^{(r)}(T)$ — константа химического равновесия, выраженная через концентрации реагирующих веществ.

В результате прохождения реакции r в прямом направлении образуется $\nu_{ir}' - \nu_{ir}''$ молей i -го индивидуального вещества, следовательно, массовая скорость образования вещества i в ходе реакции r составит

$$\Phi_i^{(r)} = [\nu_{ir}' - \nu_{ir}''] \mu_i W_+^{(r)} + (\nu_{ir}' - \nu_{ir}'') \mu_i W_-^{(r)}. \quad (18.34)$$

Теперь уравнения кинетики для каждого индивидуального вещества i могут быть записаны в виде

$$\frac{dg_i}{dx} = \Phi_i(p, T, g_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, q, \quad (18.35)$$

где $\Phi_i = \sum_r \Phi_i^{(r)}$ — массовая скорость образования вещества в результате всех реакций r .

Отметим, что система уравнений (18.35) допускает выделение конечных соотношений (уравнений сохранения вещества), число которых равно количеству независимых компонентов (см. гл. IV—V).

Основная трудность при расчете неравновесных плоских или двумерных течений методом характеристик [135, 211, 225, 1100] состоит в решении системы уравнений неравновесного течения вдоль линий тока. Решение собственно характеристической системы уравнений получается с помощью хорошо разработанных стандартных алгоритмов [226].

Решение системы уравнений неравновесного течения вдоль линий тока по существу сводится к решению некоторой одномерной задачи с известным распределением давления вдоль линии тока. В связи с этим в первом приближении уравнения газовой динамики и химической кинетики совместно интегрируются вдоль линий тока (одномерное решение) плоского или осесимметричного сопла, течение в котором предварительно рассчитано методом характеристик с учетом равновесных превращений и, следовательно, получено некоторое исходное распределение давлений вдоль линий тока. Во втором приближении распределение давления вдоль линий тока уточняется с учетом неравновесных эффектов и интегрирование уравнений кинетики и газовой динамики вдоль линий тока повторяется. Такой подход позволяет приближенно рассчитать двумерное неравновесное течение в сопле, при этом неравновесные эффекты с достаточной для практики точностью учитываются на основе одномерного приближения, а двумерность течения независимо учитывается в результате расчета методом характеристик без учета неравновесных эффектов [211].

Таким образом, расчет неравновесных течений в одномерном приближении составляет основу метода и позволяет выявить все основные эффекты, связанные с кинетикой химических реакций в сопле, провести параметрическое исследование неравновесных течений.

Неравновесное течение газа в сопле в одномерной постановке описывается такой системой уравнений:

уравнение движения

$$dp + \rho w dw = 0, \quad (18.36)$$

уравнение неразрывности

$$F \rho w = \text{const}, \quad (18.37)$$

уравнение энергии

$$i + \frac{w^2}{2} = \text{const}, \quad (18.38)$$

уравнение состояния

$$p = \rho \frac{R_g T}{\mu}, \quad (18.39)$$

уравнения кинетики

$$\frac{dg_i}{dx} = \frac{1}{w} \Phi_i(p, T, g_i), \quad i = 1, 2, 3, \dots, q, \quad (18.40)$$

где F — площадь поперечного сечения с трубки тока.

Система (18.36)—(18.40) из $(q+4)$ уравнений для определения $(q+5)$ неизвестных: p , ρ , T , w , F , g_i — незамкнута. Поэтому необходимо дополнительное условие, например, одно из следующих:

а) уравнение профиля (формы) струйки тока

$$F = F(x), \quad (18.41)$$

б) определяемое расчетным или экспериментальным путем распределение давления по соплу

$$p = p(x), \quad (18.42)$$

в) получаемое обычно расчетом равновесного процесса изменение плотности рабочего тела по соплу

$$\rho = \rho(x). \quad (18.43)$$

Система уравнений (18.36)—(18.40) и одно из условий (18.41)—(18.43) позволяют выполнить расчет для конкретного сопла численными методами. Интегрирование начинается, как правило, из дозвуковой части сопла от некоторого начального сечения, параметры в котором считаются равновесными.

В соответствии с принятым методом расчета в данном случае в качестве дополнительного условия целесообразно задать распределение давления вдоль линий тока. Это значительно уменьшает трудности расчетов неравновесных течений и позволяет, как отмечалось выше, приближенно оценить неравновесные эффекты в двумерном течении [211].

При заданной зависимости $p = p(x)$ форма струйки тока $F(x)$ определяется в результате расчета из уравнения неразрывности (18.37), а результаты расчета неравновесного течения с известной теперь функцией $F(x)$ сравниваются с соответствующими результатами равновесного течения при одинаковых значениях F_a/F_* .

Известно, что при расчете неравновесных течений в тех областях, где течение близко к равновесному, возникают значительные трудности с выбором шага интегрирования. При использовании для численного интегрирования явных разностных схем типа метода Эйлера, Рунге—Кутты и т. п. шаг интегрирования для проведения устойчивого счета должен быть настолько мал, что расчет становится практически невозможным. Например, для проведения расчета по явным схемам неравновесного истечения продуктов сгорания топлива типа $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $\alpha_{ок} = 0,9$, $p_{со} = 10 \text{ МН/м}^2$ и $d_* = 100 \text{ мм}$ необходимо численно интегрировать систему (18.36—18.40) с шагом 10^{-8} — 10^{-9} м, что даже на современных ЭВМ может потребовать сотен и тысяч часов машинного времени.

В связи с этим в работе [211] на основе анализа модельных уравнений предложен метод численного решения релаксационных уравнений, позволяющий по единой неявной разностной схеме с высокой точностью и достаточно

большим шагом (превышающим шаг в явных схемах на несколько порядков) рассчитывать как области течения, близкие к равновесию, так и те области, где течение заметно отклоняется от равновесного. При численном решении системы трансцендентных уравнений, необходимость решения которых возникает при каждом шаге интегрирования вследствие применения неявных разностных схем, используется метод Ньютона с переменной матрицей [65]. Это является весьма существенной особенностью предложенного метода решения релаксационных уравнений и значительно улучшает его сходимость и устойчивость.

В заключение необходимо отметить следующие особенности изучения и расчета химических неравновесных течений.

1. При выполнении расчетов встречаются трудности, связанные с ограниченным знанием истинных механизмов реакций и констант скоростей реакций. Многие вопросы кинетики (теория цепных реакций, теория горения, гетерогенные реакции и т. д.) изучены недостаточно полно для практического применения и еще ждут исчерпывающего решения.

2. Характер неравновесного течения зависит от физических свойств смесей, от начального давления и температуры, от формы канала (сопла). Следовательно, расчеты не обладают общностью результатов, их необходимо выполнять для каждого конкретного случая.

3. Вычисления гораздо более громоздки, чем при расчете равновесного течения, так как вводится дополнительная переменная — пространственная координата x и уравнения кинетики — система нелинейных дифференциальных уравнений вида (18.40). Все это значительно усложняет расчетное исследование неравновесных течений не только за счет увеличения числа уравнений, а в основном из-за того, что система релаксационных уравнений вблизи равновесия является системой с малыми параметрами при старших производных. В связи с этим при расчете неравновесных течений в тех областях, где течение близко к равновесному (неравновесное течение в сопле, как правило, начинается из состояния, близкого к равновесному), возникают значительные трудности с выбором шага интегрирования уравнений химической кинетики [135, 211; 225].

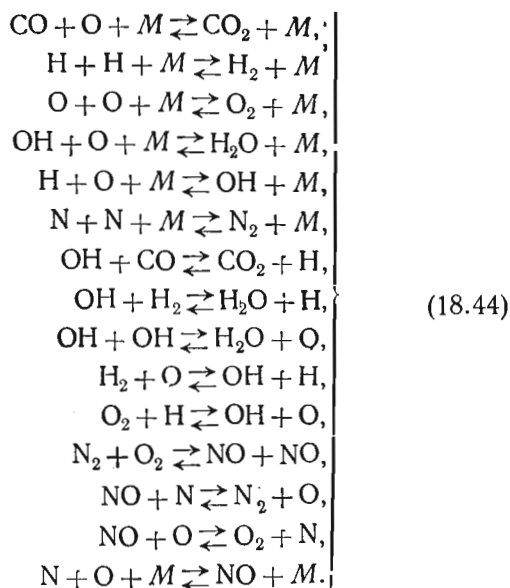
Можно отметить сравнительно хорошее соответствие полученных расчетных и экспериментальных данных. Результаты расчетов, проведенные без учета влияния отдельных каталитических частиц, отличаются между собой в пределах 5—10% по величинам мольных долей индивидуальных веществ и практически совпадают по удельному импульсу и температуре.

4.2. Некоторые результаты расчетов

Описанный выше метод расчета неравновесных течений реализован в программе для ЭВМ «БЭСМ-4». Программа позволяет выполнять соответствующие расчеты для продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы С, Н, F, О, Cl, N. Приводимые в Справочнике материалы получены расчетами по этой программе.

Многие современные применяемые химические топлива содержат в основном четыре элемента: кислород, водород, углерод и азот; в перспективных топливах возможно также присутствие таких элементов, как литий, фтор, бор, бериллий и другие. В столь сложной смеси продуктов сгорания возможно протекание многочисленных химических реакций.

В частности, для топлив, содержащих в своем составе кислород, водород, углерод и азот, по рекомендации академика В. Н. Кондратьева [263], а также по данным исследований [290, 457, 769, 907, 956] может быть выбрана следующая система определяющих реакций.



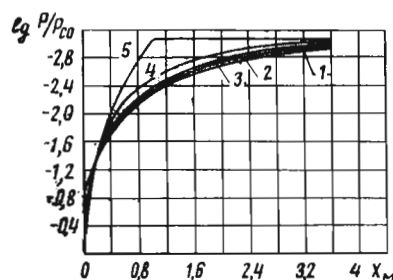
Скорость реакций, проходящих при тройных соударениях, зависит от типа каталитической частицы М. Для рассматриваемой сложной смеси этот вопрос почти не исследован, поэтому уравнения химической кинетики для реакций, проходящих при тройных соударениях, записаны без учета типа каталитической частицы.

Необходимые константы скоростей записанных реакций приведены в работе [263]. При выполнении расчетов предполагалось, что константы скорости прямой и обратной реакций связаны через константу химического равновесия, хотя остается неясным, выполняется ли это условие при существенном отклонении реакций от равновесия.

Как отмечалось, расчет неравновесного течения в одномерном приближении выполняется при заданном распределении давления по длине сопла или вдоль линии тока. Это распределение определяется следующим образом.

Для каждого топлива по результатам расчета равновесного расширения определялась величина показателя изоэнтропы расширения n . Это значение затем использовалось для расчета распределения давления вдоль оси осесимметричных сопел с угловой точкой и с равномерным потоком на выходе. Для этих сопел были проведены все основные расчеты по неравновесности, представленные в Справочнике.

Для анализа влияния неоднородности течения в неравновесном потоке в некоторых случаях распределение давления задавалось на различных линиях тока и в том числе на контуре сопла с угловой точкой. При этом в угловой точке течение до некоторого значения



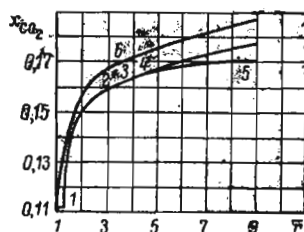
Фиг. 18.11. Распределение давления на различных линиях тока

1 — контур сопла с угловой точкой, 2, 3 — линии тока этого сопла с относительными расходами 0,86 и 0,74; 4 — одномерный расчет, 5 — распределение вдоль оси сопла

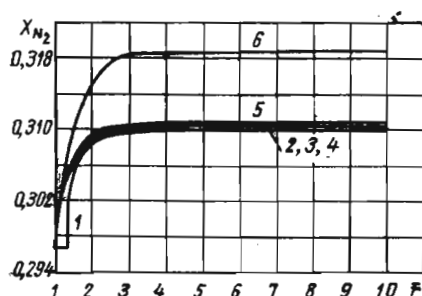
давления считалось замороженным. Типичная картина распределения давления на различных линиях тока в сопле с числом Маха на выходе $M_0=4,6$ и $d_*=100$ мм для продуктов сгорания топлива $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ при $\alpha_{\text{ок}}=0,9$ и $p_{\text{со}}=8,35$ МН/м² представлена на фиг. 18.11. Здесь же показано распределение давления (кривая 4), рассчитанное по одномерной теории для сопла заданной геометрии («одномерный» расчет).

Некоторые типичные результаты расчетов неравновесного течения для упомянутого выше топлива приведены на фиг. 18.12—18.18. Зависимости мольных долей некоторых индивидуальных веществ, температуры, молекулярного веса и удельного импульса от относительного радиуса сопла $\bar{r}=r/r_*$ представлены и для равновесного течения (кривая 6 на графиках).

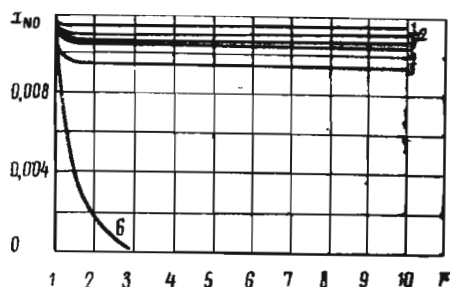
По данным этих и других расчетов можно считать течение в дозвуковой части сопла равновесным. Отклонение от равновесия начинается в окрестности критического сечения при $M > 1$ и $\bar{r} = 1,2 - 1,5$, где градиенты давления максимальны. Из результатов расчетов также следует, что молярные доли веществ CO_2 , CO ,



Фиг. 18.12. Зависимость молярной доли CO_2 от $\bar{r}$. Обозначения те же, что и на фиг. 18.11



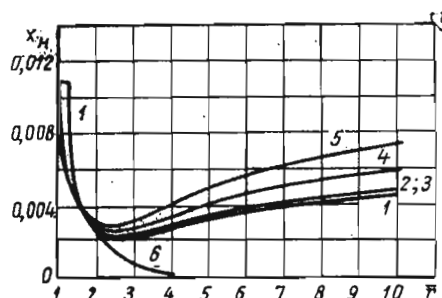
Фиг. 18.13. Зависимость молярной доли N_2 от $\bar{r}$. Обозначения те же, что и на фиг. 18.11



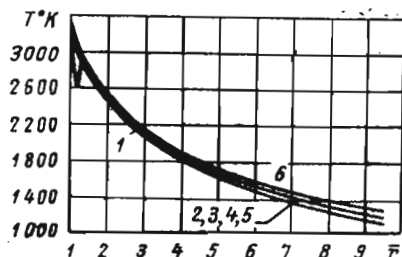
Фиг. 18.14. Зависимость молярной доли NO от $\bar{r}$. Обозначения те же, что и на фиг. 18.11

N_2 , O_2 , H_2O и NO в окрестности критического сечения «замораживаются» и изменение их величин вниз по потоку при $\bar{r} > 2$ не превышает 5%, хотя характер изменения некоторых из них (CO_2 , H_2O , N_2 , CO) на некотором участке сопла близок к равновесному. Молярные доли таких компонент, как O , H , OH и H_2 , хотя и значительно отличаются от равновес-

ных значений, однако вниз по потоку не «замораживаются», в частности, молярная доля атомарного водорода имеет минимум (фиг. 18.15), который не наблюдается при равновесном протекании реакций. Такой характер изменения молярной доли водорода обусловлен тем, что при истечении из сопла обменные реакции, т. е. реакции, в которых не участвует каталитическая частица, довольно близки к равновесию во всех областях сопла. В то же время реакции рекомбинации, идущие при тройных соударениях, сразу же после критического сечения резко замораживаются.



Фиг. 18.15. Зависимость молярной доли H от $\bar{r}$. Обозначения те же, что и на фиг. 18.11

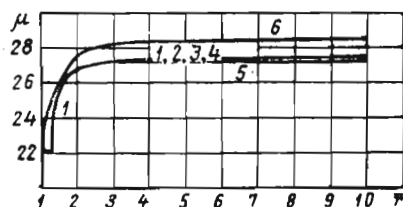


Фиг. 18.16. Зависимость температуры от $\bar{r}$. Обозначения те же, что и на фиг. 18.11

Таким образом, в многокомпонентной смеси возможна различная степень отклонения реакций от равновесия и для некоторых компонент не наблюдается резкого замораживания, которое получено Бреем [557] при рассмотрении одной реакции рекомбинации. Отметим, что молекулярный вес продуктов сгорания, начиная с $\bar{r} > 2$, замораживается и при $\bar{r} \approx 2$ (как и при равновесном течении) остается для данного топлива постоянным по длине сопла (см. фиг. 18.17).

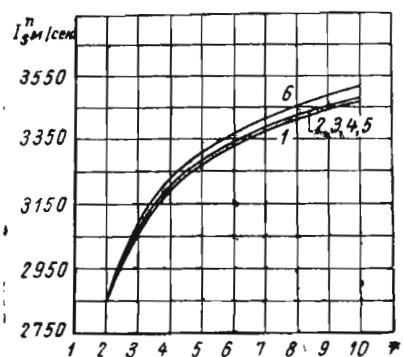
Интересно отметить, что температура смеси на контуре сопла с угловой точкой после резкого падения в угловой точке на некотором участке сопла возрастает (фиг. 18.16) вследствие интенсивной рекомбинации и выделения тепла.

В результате большой серии расчетов обнаружено, что молярные доли веществ CO_2 , H_2O , CO , N_2 и H_2 (общая весовая доля этих веществ в продуктах сгорания часто составляет 95—97%) при заданном значении $\alpha_{\text{ок}}$ слабо (в пределах 5—10%) зависят от давления на



Фиг. 18.17. Зависимость молекулярного веса от γ . Обозначения те же, что и на фиг. 18.11

входе в сопло и диаметра критического сечения в диапазоне изменения этих параметров $p_{\text{со}} = 2,5\text{—}25 \text{ МН/м}^2$ и $d_* = 25\text{—}250 \text{ мм}$. Следовательно, по результатам расчетов можно построить для каждого топлива универсальные



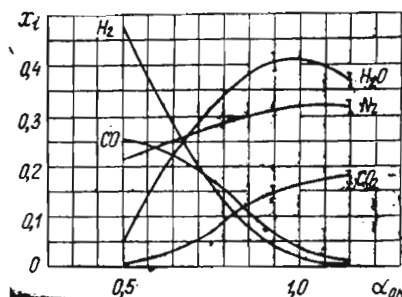
Фиг. 18.18. Зависимость удельного импульса в пустоте от γ . Обозначения те же, что и на фиг. 18.11

зависимости молярных долей различных индивидуальных веществ от $\alpha_{\text{ок}}$. В качестве примера такая зависимость для продуктов сгорания топлива $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ представлена на фиг. 18.19. Такого рода зависимости позволяют с достаточной точностью определять концентрации CO_2 , H_2O , CO , N_2 и H_2 на выходе из сопла в практически интересном диапазоне изменения значений параметров $\alpha_{\text{ок}}$, $p_{\text{со}}$, d_* и ϵ . Отметим, что отличие полученных таким образом концентраций от соответствующих равновесных значений для сопел двигателей первых ступеней ракет обычно составляет примерно 10—20%, а для сопел двигателей вторых и третьих ступеней 20—60%.

Для изменения концентраций индивидуальных веществ H , O и OH не удастся получить

универсальных зависимостей, однако весовая доля этих веществ на выходе из сопла не превышает обычно 2—3%.

Рассмотрим потери удельного импульса, обусловленные неравновесным протеканием химических реакций. При неравновесном течении должна быть исследована зависимость потерь удельного импульса от различных параметров, наиболее важными из которых являются $p_{\text{со}}$, d_* , γ , $\alpha_{\text{ок}}$. Действительно, при неравновесном течении реагирующего газа степень отклонения от равновесия увеличивается при уменьшении диаметра критического сечения (уменьшается время пребывания) и давления в камере сгорания (увеличивается время релаксации). Потери удельного импульса, следовательно, увеличиваются при уменьшении d_* и $p_{\text{со}}$. При увеличении степени расширения ϵ все большая доля химической энергии



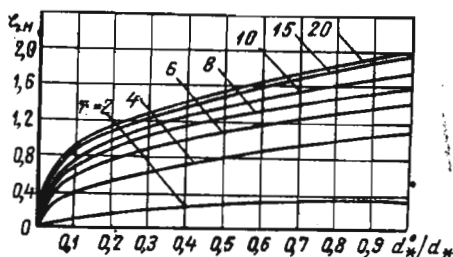
Фиг. 18.19. Зависимость молярной доли различных компонентов на выходе из сопла от $\alpha_{\text{ок}}$

остается нереализованной в кинетическую энергию струи, и потери удельного импульса растут с увеличением γ . При уменьшении температуры торможения $T_{\text{со}}$ степень отклонения течения от равновесия увеличивается (увеличивается время релаксации). Было показано, в частности, что при температурах $T_{\text{со}}$, меньших 2300° , течение в сопле является практически замороженным (см. например, [457]).

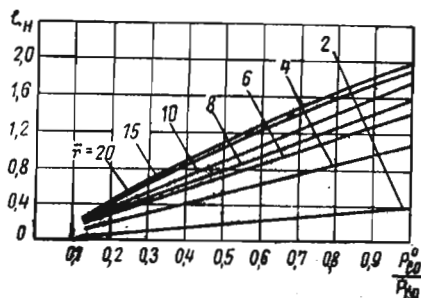
Важная особенность неравновесного течения в сопле состоит в том, что зависимости от различных параметров величин молярных долей индивидуальных веществ, температуры и удельного импульса практически одинаковы на различных линиях тока (даже на контуре сопла с угловой точкой значения молярных долей довольно быстро выходят на общую кривую, слабо зависящую от формы линии тока). Поэтому для определения потерь удельного импульса, возникающих при неравновесном течении в реальном двумерном сопле, с достаточной для практики точностью можно пользоваться результатами расчетов в одномерном приближении. Важно отметить, что при течении в соплах основное изменение химической

энергии происходит в сверхзвуковой области критического сечения и форма этой области оказывает определяющее влияние на дальнейший характер неравновесного течения. Поэтому, если формы сопел в окрестности критического сечения или средние градиенты давлений различаются незначительно, то и параметры неравновесного течения в таких соплах при одинаковых значениях $\bar{r}$ близки, даже если имеется дополнительное отличие в форме контуров в сверхзвуковой области.

На фиг. 18.20 и 18.21 представлены зависимости коэффициента потерь удельного импульса ζ_n от диаметра критического сечения d_* и



Фиг. 18.20. Зависимость коэффициента потерь удельного импульса ζ_n от параметра, обратного диаметру критического сечения, $d_*^0 = 25$ мм



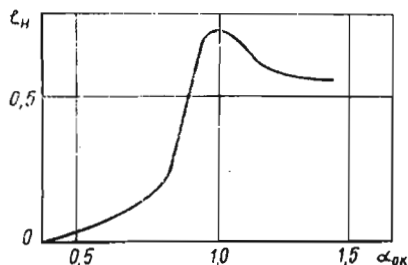
Фиг. 18.21. Зависимость коэффициента потерь удельного импульса ζ_n от параметра, обратного давлению на входе в сопло $p_{co}^0 = 2,5$ МН/м²

давления на входе в сопло p_{co} при различных значениях $\bar{r}$ для топлива $O_2 + H_2$ при $\alpha_{ок} = 0,8$. При построении этих зависимостей учитывалось, что при $d_*, p_{co} \rightarrow \infty \zeta_n \rightarrow 0$.

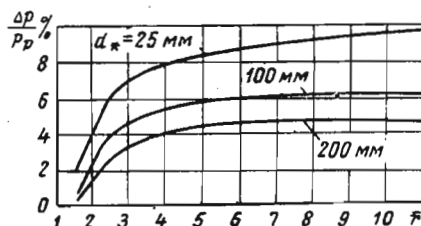
На фиг. 18.22 показана зависимость потерь удельного импульса от коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$ для топлива $O_2 + H_2$ при $p_{co} = 10$ МН/м², $d_* = 20$ мм, $\bar{r} = 5$. Наличие максимума обусловлено тем, что при $\alpha_{ок} < 0,4$ и $\alpha_{ок} > 2$ даже при химически равновесном течении состав продуктов сгорания при расширении остается практически неизменным и потери удельного импульса, связанные с неравновесным протеканием химических реакций,

отсутствуют. Как видно, оптимальная по удельному импульсу величина $\alpha_{ок}$ может изменяться, если учесть потери, связанные с неравновесным протеканием химических реакций.

Представляет интерес оценить разницу между давлениями в равновесном и неравновесном течении в сопле при одинаковых значениях $\bar{r}$. На фиг. 18.23 показана зависимость величины этой разности, отнесенной к давлению в равновесном течении, от $\bar{r}$ для продуктов сгорания топлива $O_2 + H_2$ при $p_{co} = 2,5$ МН/м², $\alpha_{ок} = 0,8$ и различных значениях d_* . Как видно, величина разности может составлять 5–10%.



Фиг. 18.22. Зависимость коэффициента потерь удельного импульса ζ_n от $\alpha_{ок}$



Фиг. 18.23. Зависимость относительной разности между давлением в равновесном и неравновесном течении от $\bar{r}$

Как известно, константы скоростей реакций, приведенные в различных работах, различаются в некоторых случаях на один—два порядка. В связи с этим проведена серия расчетов, в которых варьировались в широком диапазоне значения констант скоростей реакций, изменялся механизм протекания некоторых реакций (так, был изменен механизм образования окиси азота [676], учтены некоторые реакции с образованием перекиси водорода).

Как показали результаты расчетов, варьирование констант скоростей реакций для продуктов сгорания топлив, содержащих химические элементы С, Н, О, N, не оказывает влияния на температуру и удельный импульс, хотя концентрации некоторых веществ, например, O_2 и О могут изменяться при этом на

10—20%. Изменение механизма образования окиси азота и учет реакций с образованием радикалов HO_2 , CH_2O_2 незначительно влияет на величину температуры и удельного импульса. В результате расчетов показано также, что такие неустойчивые радикалы, как HO_2 , H_2O_2 , HNO , NO_2 , практически не влияют на степень неравновесности течения.

Аналогичные выводы получены в работе [453], в которой проанализировано влияние констант скоростей реакций на результаты расчетов для газовой смеси, образованной химическими элементами H , O , N . В этой работе выделена энергетически определяющая реакция $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$, варьирование константы скорости которой может заметно изменять степень неравновесности течения. Варьирование констант скоростей остальных реакций практически не сказывается на результатах расчетов. Анализ, проведенный в работе [453], является весьма полезным и позволяет судить о необходимой точности величин констант скоростей отдельных реакций для надежного расчета удельного импульса.

Варьирование констант скоростей реакций в работе [453] проводилось для случая, когда параметры потока являлись промежуточными между параметрами равновесного и замороженного течения и довольно заметно отличались от них (рассматривался случай относительно невысоких давлений и температур: $p_{\text{co}} = 0,16 \text{ МН/м}^2$, $T_{\text{co}} \approx 2700^\circ \text{K}$). Для такого рода неравновесных течений влияние погрешностей констант скоростей реакций на параметры течения наи больше.

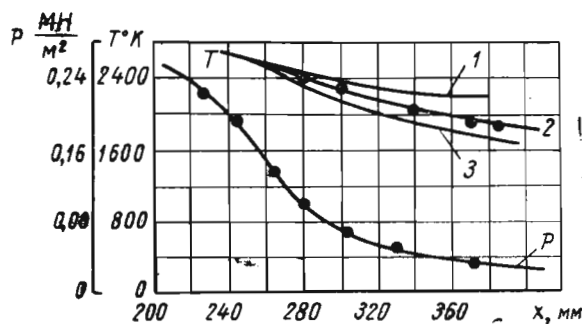
Если рассматривать сопла современных ЖРД и РДТТ, то для них характерны неравновесные течения, параметры которых довольно близки к равновесным. В этом случае (так же как и в случае, когда течение близко к замороженному) варьирование констант скоростей реакций оказывает значительно меньшее влияние на параметры течения, что и было получено в расчетах. Таким образом, в практически интересном диапазоне параметров для сопел ЖРД и РДТТ влияние погрешностей в константах скоростей на суммарные характеристики невелико.

Специальный интерес представляет расчет обусловленных химической неравновесностью потерь полного импульса в двухфазном потоке. В этом случае к системе уравнений газовой динамики и химической кинетики необходимо добавить уравнения движения и теплообмена для конденсата, а в уравнения движения и энергии газа ввести составляющие, учитывающие влияние частиц на газ.

В результате проведенного исследования получено, что взаимное влияние неравновесных процессов, связанных с химическими ре-

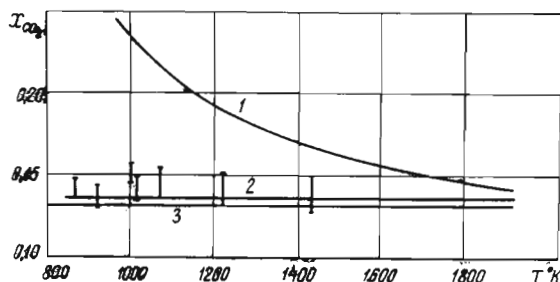
акциями и запаздыванием частиц по скорости и температуре, невелико.

Метод работы [211], на основе которого получены приводимые в Справочнике соответствующие материалы, использовался для сопоставления расчетных данных с результатами некоторых расчетных и экспериментальных



Фиг. 18.24. Сравнение экспериментальных и расчетных данных:

1 — результаты расчета равновесного течения, 2 — результаты расчета неравновесного течения, 3 — комбинационное расширение с замораживанием в критическом сечении; точки — экспериментальные данные



Фиг. 18.25. Сравнение экспериментальных и расчетных значений мольной доли CO_2 :

1 — результат расчета равновесного расширения, 2 — экспериментальные данные, 3 — результат расчета неравновесного течения

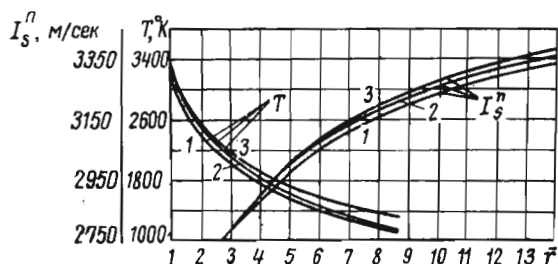
работ других авторов [635, 746, 829, 1076]. Было проведено, в частности, сравнение с результатами экспериментальных данных по распределению давления подогретого воздуха в гиперзвуковом сопле [635], с результатами экспериментов по измерению распределения температуры смеси водорода с воздухом [1076] (фиг. 18.24) и с результатами измерения концентрации CO_2 методом обращения спектральных линий натрия [746] (фиг. 18.25). Во всех случаях получено хорошее совпадение результатов расчета по методу [211] с результатами работ [635, 746, 829, 1076].

4.3. Приближенное определение параметров химически неравновесного течения

В ряде работ (см. например [286]) для приближенного расчета параметров неравновес-

ного течения многокомпонентной смеси используется метод внезапного «замораживания» Брея, предложенный им для расчета неравновесной бинарной смеси [557]. Напомним, что, согласно этому методу, до некоторого сечения процесс расширения считается равновесным, после этого сечения — замороженным. В работе [286] этот метод усовершенствован применительно к расчету многокомпонентной смеси.

Для оценки точности метода работы [286] выполнены специальные расчеты параметров течения продуктов сгорания топлива $N_2O_4 + 4(CH_3)_2NNH_2$ в сопле с $d_* = 50$ мм при $p_{co} = 8,5$ МН/м² и $\alpha_{ок} = 0,9$. Некоторые результаты расчетов представлены на фиг. 18.26. На этой



Фиг. 18.26. Сравнение результатов расчетов, проведенных с учетом кинетики химических реакций, с результатами по модифицированному методу Брея

яние на параметры течения, чем химическая неравновесность. Это обусловлено тем, что изменение энергии внутренних степеней свободы в процессе истечения относительно невелико по сравнению с общим изменением энергии, а времена релаксации в большинстве случаев на один—два порядка меньше характерного времени истечения.

Поступательные и вращательные степени свободы приходят в равновесие уже после нескольких десятков столкновений, поэтому в условиях, характерных для современных сопел, основной вклад вносит колебательная релаксация.

Роль неравновесной дезактивации колебательных степеней свободы двух- и многоатомных молекул при расширении многокомпонентной смеси в сопле и величина возможных потерь удельного импульса, обусловленная этим неравновесным процессом, мало исследованы. Некоторые сведения о колебательной релаксации в сопле приведены, например, в работах [560, 1038]. Для многокомпонентной смеси предварительное исследование неравновесной дезактивации колебательных степеней свободы в соплах проведено Э. А. Ашратовым и Н. В. Дубинской. Ниже изложены некоторые результаты этих авторов.

Исследовалась колебательная релаксация молекул N_2 , CO_2 , H_2O , H_2 , HCl , NO (колебательная энергия молекул O_2 и OH при этом принималась равновесной по отношению к температуре газа). Учитывались два возможных способа возбуждения и дезактивации колебательных степеней свободы при неупругих столкновениях: а) непосредственным переходом относительной поступательной энергии сталкивающихся частиц в колебательную энергию рассматриваемой молекулы, и наоборот (процесс прямого возбуждения или дезактивации), б) путем обмена энергией между колебательными степенями сталкивающихся молекул (в том числе обмен колебательными энергиями между различными модами одной молекулы). В результате численного решения системы уравнений газовой динамики совместно с уравнениями колебательной релаксации и с привлечением наиболее достоверных экспериментальных значений времен релаксации были получены следующие данные.

1. В уравнениях релаксации необходим учет колебательно-колебательных обменов энергий.

2. При давлениях на входе в сопло $p_{co} = 5-10$ МН/м², диаметре критического сечения $d_* \approx 100$ мм и $r = 10$ колебательные температуры молекул CO_2 , H_2O (энергия которых при типичных температурах в соплах составляет основную часть суммарной энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекул) совпадают с равновесной температурой,

§ 5. ПОТЕРИ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТЬЮ

Релаксация внутренних степеней свободы обычно оказывает значительно меньшее вли-

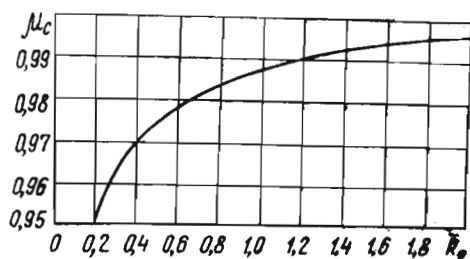
колебательная температура других компонентов (N_2 , CO) может превышать поступательную температуру на 15—20%.

3. Величина потерь удельного импульса в значительной мере определяется параметром бинарного подобия $\psi = p_{co} d_*$. Так, для продуктов сгорания топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $p_{co} = 10 \text{ МН/м}^2$, $d_* = 110 \text{ мм}$, $\alpha_{ок} = 0,85$ и $\bar{r} \approx 10$ потери удельного импульса, обусловленные неравновесностью колебательных степеней свободы, составляют не более 0,05%. При уменьшении параметра бинарного подобия ψ в 100 раз ($p_{co} = 1 \text{ МН/м}^2$, $d_* = 10 \text{ мм}$) эти потери могут возрасти до 1%. Полученные результаты являются приближенными, поскольку кинетика колебательной дезактивации в многокомпонентной смеси продуктов сгорания в настоящее время мало изучена. Тем не менее, можно ожидать, что уточнение данных по колебательной релаксации вряд ли приведет к значительному увеличению расчетных величин потерь удельного импульса вследствие колебательной неравновесности.

§ 6. КОЭФФИЦИЕНТ РАСХОДА

В современных сверхзвуковых соплах окрестность критического сечения со стороны дозвуковой части в большинстве случаев очерчивается радиусом (фиг. 18.5). В этом случае звуковая линия является криволинейной, а расход газа уменьшается вследствие неравномерности потока в минимальном сечении сопла. Неравномерность потока при этом увеличивается с уменьшением радиуса R_2 .

При радиусной форме трансзвуковой области коэффициент расхода при $R_2 > 0,5 r_*$ слабо зависит от показателя изоэнтропы n и формы дозвуковой области вверх по потоку и в



Фиг. 18.27. Зависимость коэффициента расхода от радиуса очертания окрестности критического сечения

основном определяется радиусом R_2 [330]. Для определения коэффициента расхода в зависимости от R_2 можно воспользоваться хорошо совпадающей с экспериментальными данными [307, 515] расчетной зависимостью [330], представленной на фиг. 18.27.

Коэффициент расхода зависит не только от неравномерности параметров потока в минимальном сечении, но также и от состояния пограничного слоя. Уменьшение коэффициента расхода за счет пограничного слоя для гладкой поверхности можно рассчитать по формуле:

$$\Delta \mu = \frac{2\delta^{**}}{r_*} H, \quad (18.45)$$

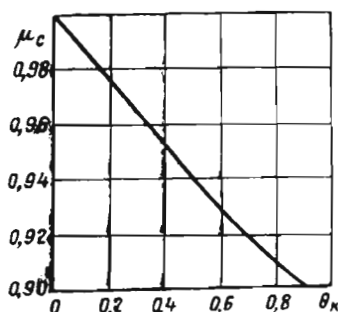
где δ^{**} — толщина вытеснения, $H = \delta^*/\delta^{**}$.

Для турбулентного пограничного слоя величину H можно определить по формуле [2]

$$H = \frac{9}{7} \left\{ \bar{T}_w \left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right) + \frac{7}{9} \frac{n-1}{2} M^2 \right\} - (1 - \bar{T}_w) \left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right) \left[\frac{1}{3} + \frac{5}{9} \bar{T}_w (1 + \bar{T}_w) \right]. \quad (18.46)$$

В большинстве случаев изменение коэффициента расхода за счет пограничного слоя невелико и составляет 0,1—0,2%.

В некоторых случаях возможно применение конической дозвуковой части (фиг. 18.5б). В этом случае звуковая линия имеет точку перегиба [212, 449], неравномерность потока в



Фиг. 18.28. Зависимость коэффициента расхода от угла θ_k

критическом сечении больше, чем при радиусной дозвуковой части, и увеличивается с увеличением угла θ_k . Коэффициент расхода для конической дозвуковой части в зависимости от угла θ_k можно определить по экспериментальным данным, представленным графически на фиг. 18.28 [307].

§ 7. ИЗМЕНЕНИЕ ТЯГИ ПРИ НЕАВТОМОДЕЛЬНОМ РЕЖИМЕ ТЕЧЕНИЯ

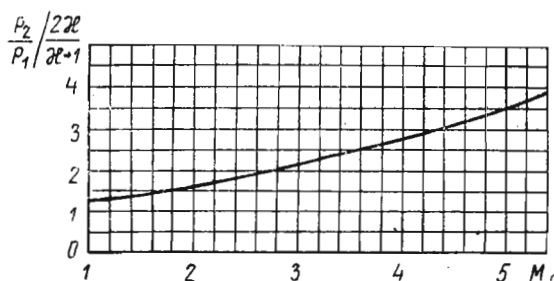
При наличии внешнего давления p_H можно выделить два характерных режима течения в сверхзвуковом осесимметричном сопле: автомодельный режим течения, когда в любой точке сверхзвуковой части сопла отношение статического давления на стенке к полному давлению не зависит от давления в окружающей

среде, и неавтомоделный режим течения, когда на некоторой части сопла распределение давления зависит от давления в окружающей среде. При автомоделном режиме течения и отсутствии потерь импульса тяга сопла определяется по известной формуле:

$$P = GI_{\text{сид}}^n - p_H F_a. \quad (18.47)$$

Для определения тяги сопла на неавтомоделном режиме течения нужно знать силу, действующую на ту часть сопла, распределение параметров на которой зависит от внешнего давления. Силу тяги, действующую на остальную часть сопла, можно по-прежнему определять по соотношению (18.47). В общем случае тяга при неавтомоделном режиме течения, особенно при отрыве потока, обычно превышает то значение, которое может быть определено по формуле (18.47) для безотрывного течения.

Если давление в окружающей среде p_H больше, чем статическое давление на стенке среза сопла $p_{\text{ст}}$, то определить расчетным путем силу, действующую на часть сопла с неавтомоделным распределением параметров, в настоящее время не представляется возможным вследствие сложного характера взаимодействия скачка уплотнения и пограничного слоя на стенках сопла. В результате большой



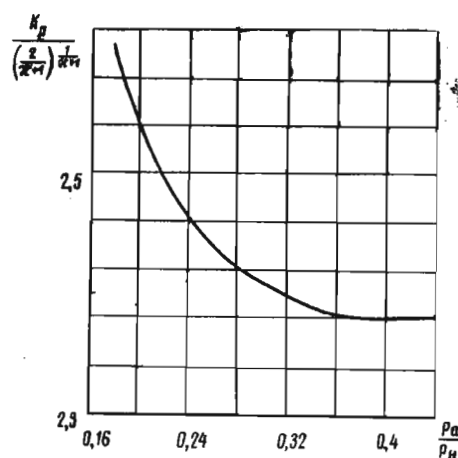
Фиг. 18.29. Зависимость критического перепада давления от числа M [величина p_2/p_1 отнесена к $2n/(n+1)$]

серия экспериментов в работах Г. И. Петрова, В. Я. Лихущина, И. П. Некрасова, Л. И. Соркина, Е. Н. Бондарева [73, 911] для различных n была получена экспериментальная зависимость от числа M величины критического отношения давления в скачке уплотнения, при превышении которого происходит отрыв турбулентного пограничного слоя. Если величину критического отношения давления $(p_2/p_1)_{\text{кр}}$ (p_2 — давление за скачком, p_1 — давление до скачка уплотнения) отнести к $2n/(n+1)$, то эта величина будет иметь практически одинаковую зависимость от числа M при любом n . Эта зависимость представлена на фиг. 18.29.

Следует отметить однако, что представленная на фиг. 18.29 эмпирическая зависимость

критического перепада от числа M применительно к соплам двигателей может использоваться лишь для предварительных оценок, так как величина $(p_2/p_1)_{\text{кр}}$ зависит от градиента давления, параметров пограничного слоя и фактора теплообмена $\bar{T}_w$. Надежных экспериментальных данных по влиянию этих параметров в настоящее время не имеется.

Кроме того, при $p_H > p_{\text{ст}}$ передача внешнего давления по пограничному слою вверх по потоку имеет место и в том случае, если $(p_H/p_{\text{ст}}) < (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ при данном значении числа $M_{\text{ст}}$. Это приводит к возникновению зоны повышенного давления длиной в несколько толщин пограничного слоя вблизи выходного сечения сопла и при отсутствии отрыва потока. Так, в работе [322] показано, что уже при $p_H/p_{\text{ст}} \approx 0,5$ $(p_2/p_1)_{\text{кр}}$ для сопла $M_a \approx 3,5$ дополнительное увеличение тяги сопла за счет передачи давления может составлять 0,1—0,3%, а при $(p_H/p_{\text{ст}}) \approx (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ и развитом пограничном слое ($\delta^* \approx 10\%$) это увеличение в некоторых случаях может составлять 0,4—0,8%. При $(p_H/p_{\text{ст}}) \geq (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ скачок уплотнения входит внутрь сопла (хотя некоторое перемещение скачка уплотнения вверх по потоку наблюдается и при $p_H/p_{\text{ст}} < (p_2/p_1)_{\text{кр}}$ [322]), возникают развитые отрывные зоны, за скачком уплотнения вниз по потоку вдоль стенки сопла происходит некоторое восстановление давления (см. например, [1, 17]).



Фиг. 18.30. Зависимость коэффициента тяги в пустоте от p_a/p_H при $M_a = 2,6$

В общем случае для всех режимов $p_H > p$ определение тяги сопла в настоящее время следует производить, пользуясь эмпирическими зависимостями, полученными либо прямыми измерениями тяги, либо путем дренажных испытаний. На фиг. 18.30 в качестве примера представлена зависимость коэффициента тяги в пустоте $K_p = f(p_a/p_H)$ для оптимального

сопла ($M_a = 2,6$ и $n = 1,4$). Эта зависимость иллюстрирует значительное увеличение импульса сопла (до 5—10%) по сравнению с безотрывным течением при $p_a/p_H \approx 0,2 \div 0,3$.

При $p_{ст} > p_H$ также принципиально возможна передача низкого атмосферного давления вверх

по потоку по дозвуковой части пограничного слоя. Однако эксперимент [322] показывает, что такая передача практически отсутствует, и тягу сопла для этих режимов можно определять по формуле (18.47).

Глава XIX

ОСОБЕННОСТИ ТЕЧЕНИЯ ДВУХФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ В СОПЛЕ

В главе рассмотрены вопросы теоретического определения удельного импульса потока при наличии в продуктах сгорания частиц конденсированной фазы. Кратко излагаются имеющиеся в литературе данные о свойствах продуктов, содержащих конденсированные частицы, о закономерностях взаимодействия частиц с газом и между собой. Даны основные уравнения движения двухфазной смеси с учетом соударения и слияния жидких частиц, конденсации при расширении в сопле. Приведены некоторые расчетные оценки возможных потерь удельного импульса из-за неравновесности процессов разгона и охлаждения частиц, а также из-за неравновесной конденсации окислов металлов.

Ввиду того, что согласно публикациям, наибольшее количество исследований проводилось для смесевых твердых топлив с добавками алюминия, которые первыми из металлизированных топлив нашли широкое практическое применение, примеры, рассматриваемые в главе, относятся в основном к этим топливам.

§ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ

Применение в качестве компонентов ракетных топлив легких металлов, например, лития, бериллия, алюминия и др., или их химических соединений (гидридов, металлоорганических соединений) является одним из путей увеличения удельного импульса. В таблице 19.1 в качестве иллюстрации приведены составы и основные термодинамические характеристики некоторых из рассматриваемых в литературе топлив для ракетных двигателей различного типа: на твердом (РДТТ), жидком (ЖРД) и гибридном (ГРД) топливах. Среди них ряд металлсодержащих топлив. Последние, как известно, находят широкое практическое применение в РДТТ различного назначения. Металлсодержащие топлива для других типов двигателей (например,

ЖРД) находятся в стадии экспериментальных исследований. Для некоторых топлив, например, для $(0,6 \text{ N}_2\text{H}_4 + 0,4 \text{ Al}) + \text{N}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2 + \text{Li} + \text{F}_2$, $\text{B}_5\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}_2$, согласно имеющимся публикациям, исследования находятся в стадии проведения огневых испытаний специальных двигателей [511, 720, 1073].

Существенной особенностью металлсодержащих топлив является присутствие в продуктах сгорания значительного количества конденсированных окислов металлов. Следует выделить два случая: первый, когда давление паров окисла при температуре горения весьма мало, и второй, когда оно составляет заметную величину относительно общего давления. В первом случае в газовой фазе содержится незначительное количество окисла металла, практически весь окисел конденсируется при сгорании и в процессе расширения весовая доля конденсата не изменяется, то есть конденсация практически не протекает. Такое положение имеет место при использовании металлов Al, Be, Mg, окислы которых Al_2O_3 , BeO, MgO имеют низкое давление насыщенных паров. Из данных для топлив с этими металлами, приведенных в табл. 19.1, видно, что весовые доли конденсата в камере сгорания и в выходном сечении сопла z_c и z_a отличаются несущественно, то есть дополнительная конденсация в сопле не играет определяющей роли. Содержание конденсата в продуктах сгорания различных топлив составляет 0,30—0,50 и может достигать 0,80—0,90 по весу и более.

Для топлив, в состав которых входят В или Li, а продукты сгорания содержат, например, B_2O_3 или LiF, характерно сильное изменение весовой доли конденсата при равновесном расширении в сопле (см. табл. 19.1). В камере сгорания борный ангидрид B_2O_3 может целиком содержаться в газовой фазе и конденсироваться лишь при снижении температуры в сопле.

В зависимости от степени расширения весовая доля выпавшего конденсата может дости-

Основные характеристики некоторых металлсодержащих топлив при $p_{co}=7 \text{ МН/м}^2$ и $p_a=0,1 \text{ МН/м}^2$

№№ п. п	Тип двигателя	Топливо	% металла в топл.	k_1	$\rho_T, \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	$T_{co}^\circ\text{К}$	$I_{\text{спд}}^{\text{п}}$ м/сек	z_c	z_a
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. 2.	РДТТ	Баллиститное Смесевое	— 17	— —	1,60 1,77	2260 3250	2450 2850	— 0,30	— 0,32
3.	ЖРД на высококипящих компонентах	$\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$	—	2,76	1,18	3430	3110	—	—
4.		$\text{N}_2\text{O}_4 + (0,6\text{N}_2\text{H}_4 + 0,4\text{Al})$	26	0,55	1,38	3690	3270	0,43	0,49
5.		$\text{N}_2\text{O}_4 + (0,7\text{N}_2\text{H}_4 + 0,3\text{Be})$	17	0,80	1,27	3900	3530	0,45	0,46
6.		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$	28	2,00	1,00	2870	3400	—	0,36
7.	ЖРД на криогенных компонентах	$\text{O}_{2\text{ж}} + \text{H}_{2\text{ж}}$	—	5,66	0,35	3420	4180	—	—
8.		$\text{O}_{2\text{ж}} + (0,44\text{H}_{2\text{ж}} + 0,56\text{Be})$	28	1,01	0,27	3090	4910	0,77	0,77
9.		$\text{F}_2 + (0,54\text{H}_2 + 0,46\text{Li})$	20	1,34	0,25	2500	4670	0,22	0,66
10. 11.	ГРД	$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{полимер}$	—	4,45	1,30	3450	3000	—	—
		$\text{N}_2\text{O}_4 + (0,8 \text{ полимер} + 0,2 \text{ Al})$	5	3,28	1,40	3600	3030	0,09	0,09
12.		$\text{H}_2\text{O}_2 + (0,2 \text{ полимер} + 0,8 \text{ AlH}_3)$	36	1,00	1,30	3350	3420	0,67	0,67
13.		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{BeH}_2$	32	1,50	—	3720	3980	0,86	0,88
14.	Гидрореагир. топлива	$\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_{\text{ж}}$	48	1,10	1,43	3030	2580	0,90	0,90

гать 0,30—0,70. В случае топлива с Li и окислителем F_2 величина z при расширении изменяется от 0,20 до 0,60—0,70.

В первом случае характерным процессом взаимодействия между газовой и конденсированной фазами в сопле является ускорение частиц и охлаждение их — передача тепла к газу. Во втором случае добавляется еще процесс конденсации паров окисла. Предположения о равновесном ускорении, теплообмене и конденсации при расширении продуктов сгорания в сопле, принятые в термодинамическом расчете, являются приближенными и нуждаются в уточнении при переходе к реальным характеристикам.

ва для ряда окислов в твердом и жидком состоянии.

Таблица 19.2

Физические свойства некоторых окислов

Окисел	$T_{\text{пл}}^\circ\text{К}$	Плотность $\rho \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$		Коэффициенты		Температура плавления кДж/кг
		тверд.	жидк.	$\eta, \frac{\text{Н сек}}{\text{м}^2}$	$\sigma \text{ Н/м}$	
Al_2O_3	2303	3,96	3,06	0,06	0,70	1149,7
BeO	2820	3,01	2,56	—	0,30	2845,3
MgO	3075	3,58	—	—	—	1920,8
B_2O_3	723	1,82	1,70	0,50 (2100°К)	0,11 (2100°К)	330,6
Li_2O	1700	2,01	—	—	—	1639,3

Примечание: Свойства твердых окислов даны при нормальной температуре, жидких — в точке плавления

1.1. Основные характеристики конденсата

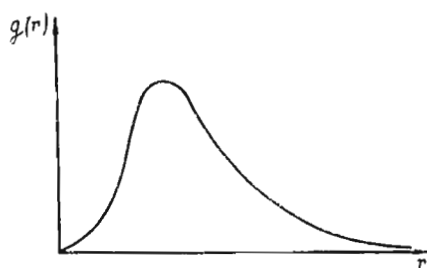
Для рассмотрения взаимодействия между газом и конденсатом надо знать основные характеристики обеих фаз. В предыдущих главах рассмотрены методы определения термодинамических и теплофизических свойств газообразных продуктов; известны также термодинамические свойства важнейших твердых и жидких окислов металлов. Меньше изучены такие их важные свойства, как плотность, коэффициенты вязкости и поверхностного натяжения при высоких температурах. Обобщение литературных данных и экстраполяция в область высоких температур сделаны, например, в работе [484]. В таблице 19.2 приведены некоторые физические свойства

Температура горения топлив, как правило, выше температуры плавления окислов, поэтому жидкие частицы под действием сил поверхностного натяжения принимают сферическую форму.

Важнейшей характеристикой конденсированной фазы является размер составляющих ее частиц. Различают моно- и полидисперсные системы. К первым относят такие, которые состоят из частиц одинакового размера; их получение представляет сложную технологическую проблему.

Частицы, образующиеся при горении металлсодержащих топлив, образуют полидис-

персную систему, то есть имеют различные размеры. Полная картина дисперсности характеризуется кривой распределения массы дисперсной фазы по размерам, примерный вид которой приведен на фиг. 19.1.



Фиг. 19.1. Функция плотности распределения

На этой фигуре по оси абсцисс отложены значения радиусов (или диаметров) частиц от наименьшего до наибольшего, а по оси ординат — так называемая функция плотности распределения

$$g(r) = \frac{1}{M_0} \frac{\Delta M}{\Delta r},$$

где M_0 — общая масса всех частиц;

ΔM — масса их узкой фракции в интервале размеров от r до $r + \Delta r$.

В некоторых случаях удобнее представлять, распределение частиц по размерам в виде дискретной функции. Конденсат представляется состоящим из n сортов частиц различных размеров; весовая доля каждого из них определяется значениями g_i ($i=1, 2, \dots, n$), так что

$$\sum g_i = 1.*$$

Между функцией $g(r)$ и значениями g_i существует простая связь. Если выбрать значения r_i для представления конденсата в виде дискретной функции плотности распределения, то

$$g_i = \frac{\frac{1}{2}(r_i + r_{i+1})}{\frac{1}{2}(r_{i-1} + r_i)} \int_{\frac{1}{2}(r_{i-1} + r_i)}^{\frac{1}{2}(r_i + r_{i+1})} g(r) dr.$$

Полидисперсный конденсат можно характеризовать средними размерами частиц. Среди многих предлагаемых понятий среднего размера [451] в нашем случае важнейшим является среднемассовый радиус

$$r_{43} = \frac{\int_0^{\infty} r g(r) dr}{\int_0^{\infty} g(r) dr}. \quad (19.1)$$

*) В этой главе используется следующая система обозначений: величины, относящиеся ко всему конденсату, имеют индекс «s», к i -ой фракции (i -му сорту частиц) — «i», к веществу отдельной частицы — «в».

При рассмотрении дискретного распределения частиц по размерам формула (19.1) запишется в виде

$$r_{43} = \frac{\sum_{i=1}^n g_i r_i}{\sum_{i=1}^n g_i}. \quad (19.2)$$

По экспериментальным данным в продуктах сгорания содержатся частицы, имеющие размеры в диапазоне от долей микрона до десятков микрон. При горении смесевых твердых топлив с добавками алюминия и бериллия образуются частицы окислов с радиусом $r_{43} = 0,5 \div 2$ мкм. За срезом сопла, по экспериментальным данным, частицы крупнее и средний размер их достигает $r_{43} = 5 \div 8$ мкм [579, 660].

1.2. Особенности движения двухфазной смеси в сопле

Газ ускоряется в сопле вследствие градиента давления, действующего на объем газа. Частицы могут ускоряться только под действием аэродинамических сил, возникающих при обдуве частиц газом, т. е. чтобы ускоряться, они неизбежно должны двигаться медленнее, отставать от газа. Аналогично и теплота частиц может передаваться газу только при наличии разности температур. Оба эти процесса являются неравновесными, сопровождаются диссипацией энергии в процессе обмена между фазами, энтропия смеси возрастает и процесс расширения оказывается менее эффективным по сравнению с равновесным случаем. При этом потери удельного импульса тем больше, чем больше отставание частиц по скорости и температуре.

Рассмотрим, какие факторы в простейшем случае определяют отставание частиц.

Сила, действующая на частицу массы m в потоке ускоряющегося газа, равна произведению массы частицы на ее ускорение:

$$m \frac{dw_s}{dt} = \frac{1}{2} c_x \pi r_s^2 |w - w_s| (w - w_s) \rho. \quad (19.3)$$

В соответствии с законом Стокса, при малых числах Рейнольдса

$$Re_s = \frac{2r_s |w - w_s| \rho}{\eta}$$

коэффициент сопротивления равен

$$c_x = \frac{24}{Re_s}.$$

Тогда, подставляя c_x в уравнение (19.3), получим

$$w - w_s = \frac{2}{g \eta} \rho_s r_s^2 \frac{dw_s}{dt}. \quad (19.4)$$

Полученное уравнение позволяет выявить влияние основных факторов, определяющих

снижение удельного импульса из-за отставания частиц по скорости.

Среднюю скорость движения двухфазной смеси $w_{см}$ можно записать следующим образом:

$$w_{см} = w_s z + w(1-z) = w - (w - w_s)z. \quad (19.5)$$

Величина $w_{см}$ снижается при увеличении отставания конденсата. Если не учитывать изменения скорости газа, снижение $w_{см}$ пропорционально квадрату радиуса частиц и ускорению $dw_s/d\tau$. Чтобы выяснить роль ускорения, заметим, что речь идет о сравнительно небольших отставаниях частиц, тогда ускорение конденсата в сопле есть величина, близкая к ускорению газа. Если некоторая средняя скорость в сопле равна $w_{ср}$, то время пребывания в сопле длиной L_a составит

$$\tau = \frac{L_a}{w_{ср}};$$

отсюда ускорение по порядку величины

$$\frac{dw_s}{d\tau} \approx \frac{dw}{d\tau} \sim \frac{w_a}{L_a} w_{ср}.$$

Поскольку w_a и $w_{ср}$ приближенно не зависят от размера сопла, то видно, что ускорение обратно пропорционально длине сопла. Так как все сопла примерно подобны геометрически и $L_a \sim d_*$, то чем больше d_* , тем меньше ускорение и меньше запаздывание частиц. Теперь можно записать

$$w - w_s \sim \frac{\rho_v}{\eta} \frac{r_s^2}{d_*}. \quad (19.6)$$

Проделанный анализ груб, но он правильно выявляет основные закономерности. Из уравнений (19.4) — (19.6) качественно следует, что потери удельной тяги из-за отставания частиц по скорости возрастают следующим образом:

при увеличении весовой доли конденсата — линейно;

при увеличении размеров частиц — пропорционально квадрату диаметра частиц;

при уменьшении диаметра критического сечения сопла — обратно пропорционально диаметру.

Можно показать, что отставание частиц по температуре определяется теми же факторами, что и отставание по скорости, в такой же степени.

§ 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНЫХ ПОТЕРЬ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА

Для оценки роли отклонений процесса расширения двухфазной смеси от равновесного полезно рассмотреть крайние случаи отставания конденсата по скорости и температуре,

а также предельный случай задержки конденсации — отсутствия этого процесса в сопле.

2.1. Полное равновесие по скорости и отсутствие теплообмена между фазами при $z = \text{const}$

При равновесном расширении скорость истечения определяется по формуле

$$w_a = \sqrt{2\Delta i},$$

где $\Delta i = i_{co} - i_a$ — перепад энтальпии в Дж/кг.

При отсутствии обмена теплом между фазами температура и энтальпия конденсата остаются постоянными, вследствие чего перепад энтальпии 1 кг рабочего вещества по сравнению с равновесным расширением уменьшается на величину

$$\delta i_s = z(i_{sc} - i_{sa}).$$

Здесь $i_{sc} - i_{sa}$ — энтальпия конденсата на выходе из камеры и на выходе из сопла при равновесном расширении.

Вместе с тем, при отсутствии теплоподвода от частиц температура газа на выходе из сопла понижается, т. е. увеличивается перепад энтальпии газовой фазы. Это увеличение можно оценить следующим образом.

При отсутствии обмена теплом между фазами и полном равновесии по скорости процесс расширения является изоэнтропийным. Энтропия 1 кг газовой фазы в этом случае будет меньше энтропии газа в выходном сечении сопла для равновесного расширения на величину

$$\delta s_r = \frac{z}{1-z} (s_{sc} - s_{sa}),$$

где s_{sc}, s_{sa} — энтропия конденсата в камере сгорания и на выходе из сопла при равновесном расширении.

Отсюда приближенно уменьшение энтальпии 1 кг газа в выходном сечении сопла при расширении до того же давления p_a , что и в равновесном случае, составит

$$\delta i_r = \frac{z}{1-z} (s_{sc} - s_{sa}) T_a,$$

где T_a — равновесная температура на выходе из сопла.

Тогда общий перепад энтальпии 1 кг рабочего вещества при расширении без теплоотвода от частиц будет равен

$$\Delta i_{HT} = \Delta i - z(i_{sc} - i_{sa}) + zT_c(s_{sc} - s_{sa}).$$

Если теплоемкость жидкой фазы c_s считать постоянной, то

$$i_{sc} - i_{sa} = c_s(T_{co} - T_a),$$

а

$$s_{sc} - s_{sa} = c_s(\ln T_{co} - \ln T_a).$$

Тогда

$$\frac{\Delta i_{HT}}{\Delta i} = 1 - \frac{z c_s}{\Delta i} (T_{co} - T_a - T_a \ln T_{co} + T_a \ln T_a)$$

и коэффициент скорости истечения при отсутствии теплоотвода от частиц составит

$$\varphi_{HT} \approx 1 - \frac{z c_s}{w^2} \left[T_{co} - T_a \left(1 + \ln \frac{T_{co}}{T_a} \right) \right]. \quad (19.7)$$

Рассмотрим для примера типичное смесевое твердое топливо, состоящее из 70% NH_4ClO_4 , 20% связующего (полиэфира) и 10% Al . При $p_{co} = 4$ и $p_a = 0,1 \text{ МН/м}^2$ топливо имеет следующие равновесные термодинамические характеристики:

$$T_{co} = 3220^\circ \text{K}, \quad T_a = 2050^\circ \text{K}, \quad w_a = 2445 \text{ м/сек}, \\ z = 0,19.$$

Теплоемкость жидкой окиси алюминия составляет $c_s = 1420 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град}$. Подставляя эти величины в формулу (19.7), получим $\varphi_{HT} = 0,988$.

Таким образом, потеря в скорости истечения, обусловленная максимальной температурной неравновесностью, при характерных условиях для твердых топлив составляет величину около одного процента.

2.2. Равновесный теплообмен при скорости конденсата, близкой к нулю

Рассматриваемая модель является условной. В этом случае газ не взаимодействует с частицами механически, не совершает работы по их ускорению в сопле. Поэтому кинетической энергией частиц можно пренебречь, однако весовое содержание конденсата в продуктах сгорания (расход) при этом остается неизменным.

Принимая для грубых оценок, что температура на выходе из сопла не изменяется, получим, что скорость газа должна увеличиваться, так как весь перепад энтальпии расходуется на ускорение только газа:

$$w_{гнв} = \sqrt{\frac{2\Delta i}{1-z}}. \quad (19.8)$$

Здесь $w_{гнв}$ — скорость газа при отсутствии ускорения частиц потоком газа.

Однако средняя скорость истечения, определяемая формулой (19.5), уменьшается, т.к. $w_s \approx 0$. На основании формул (19.5) и (19.8) она составит

$$w_{нв} = (1-z)w_{гнв} = w \sqrt{1-z}.$$

Коэффициент скорости истечения при отсутствии механического взаимодействия частиц с потоком газа при $w_s \approx 0$ будет равен

$$\varphi_{нв} = \sqrt{1-z},$$

или при небольших значениях z (меньше 0,2—0,3):

$$\varphi_{нв} \approx 1 - \frac{1}{2} z. \quad (19.9)$$

Для рассмотренного выше примера величина потерь, как видно из выражения (19.9), составит около 10%.

Таким образом, влияние отставания по скорости более сильное, чем отставание по температуре, и величина возможных потерь удельного импульса весьма значительна.

Отставание конденсата по скорости отражается также на расходе рабочего тела через сопло. Для определения расхода двухфазного вещества при отсутствии механического и теплового взаимодействия частиц с газом может быть использована обычная формула

$$G = \frac{A(n)}{1-z} \frac{p_{co} F_*}{\sqrt{R_r T_{co}}}.$$

Здесь $A(n)$ — известная функция среднего показателя изоэнтропы газа.

При равновесном расширении расход смеси

$$G = A(n) \frac{p_{co} F_*}{\sqrt{R_r (1-z) T_{co}}}.$$

Отличием показателей изоэнтропы газа и равновесной смеси пренебрегаем).

Отношение расходов при заданном давлении на входе в сопло для случаев равновесного течения и отсутствия взаимодействия между газом и частицами равно

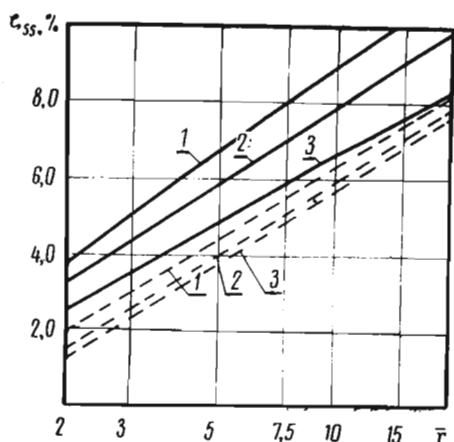
$$\frac{G}{G_{нвт}} = \sqrt{1-z}.$$

Таким образом, отставание частиц от газа в сопле приводит к значительному увеличению расхода, причем в такой же степени, в какой имеет место снижение средней скорости истечения.

2.3. Отсутствие конденсации в сопле

Оценка максимальной роли кинетики конденсации может быть получена из термодинамических расчетов при незначительной их модификации. Для выполнения расчета при некотором заданном перенасыщении s , в предположении равенства температуры и скорости частиц и газа, достаточно в программе расчета вычисления давления насыщения умножить полученное значение на величину s , которая может быть переменной по степени расширения сопла. Это полученное значение используется в дальнейших расчетах по программе формально в качестве нового «давления насыщения». В пределе — при задании величины s достаточно большой — все конденсируемое вещество останется в газовой фазе и конденсат в сопле будет отсутство-

вать. Этому случаю соответствуют максималь-но возможные потери удельного импульса из-за отсутствия конденсации.



Фиг. 19.2. Потери удельного импульса при отсутствии конденсации в сопле $p_k=15 \text{ МН/м}^2$ (кривая 1), 10 (2) и 7 (3) — $\text{H}_2+\text{Li}+\text{F}_2$, — — $\text{B}_5\text{H}_9+\text{H}_2\text{O}_2$.

Примеры вычисленных таким образом максимальных потерь приведены на фиг. 19.2 для двух типичных топлив, продукты сгорания которых в значительной степени конденсируются при расширении в сопле.

§ 3. НЕРАВНОВЕСНОЕ РАСШИРЕНИЕ ДВУХФАЗНОГО ПОТОКА В СОПЛЕ ПРИ $z=\text{const}$

3.1. Основные допущения и схема расчета

Рассмотрим метод расчета неравновесного расширения смеси газа и полидисперсного конденсата, предполагая неизменность распределения частиц по размерам. При описании процессов используются следующие допущения, обычно принимаемые при исследованиях неравновесных двухфазных течений:

- Расширение происходит адиабатно, без подвода или отвода массы, квазистационарно, стационарно.

- Процесс конденсации полностью заканчивается на входе в сопло и при течении доля конденсата в общем расходе остается неизменной. Кристаллизация конденсата при снижении температуры частиц ниже точки плавления не учитывается.

- Частицы имеют сферическую форму. Распределение их по размерам определяется нормированной массовой функцией плотности распределения (19.1). При записи дискретного распределения в форме

$$g(m) = g_i \delta(m - m_i), \quad (i = 1, 2, \dots, k),$$

где $\delta(m - m_i)$ — дельта — функция Дирака, все выражения, полученные для непрерывного распределения, сохраняют свой вид.

- Давление, обусловленное броуновским движением частиц, пренебрежимо мало.

- Теплопроводность конденсированного вещества достаточно высока, так что температура каждой частицы одинакова по всему ее объему.

- Объем конденсата пренебрежимо мал по сравнению с объемом газа.

- Взаимодействие частиц со стенками сопла не учитывается.

- Вязкость газа проявляется только при его взаимодействии с частицами.

- Теплообмен между частицами и газом происходит посредством конвективной теплоотдачи; излучение энергии частицами не учитывается.

- Состав и теплоемкость газа и конденсата постоянны. Коэффициенты вязкости и теплопроводности газа являются функциями температуры.

Эти допущения широко обсуждались в литературе, некоторые из них будут сняты или оценены ниже.

Расчет неравновесного течения в сопле с заданным контуром связан с большой затратой времени на подбор начальных данных, удовлетворяющих условиям в особой точке при $M=1$ [705, 763]. Поэтому более удобно решать обратную задачу: сначала при заданном распределении плотности, давления или скорости газа вдоль оси x определить профиль сопла, соответствующий неравновесному течению, а затем рассчитать параметры равновесного течения в полученном сопле и определить потери, обусловленные неравновесностью. Результаты при таком подходе почти не отличаются от полученных при решении прямой задачи.

Исходное распределение одного из параметров газа вдоль оси может быть задано согласно расчету равновесного течения газа для данного контура сопла. Как показали расчеты, наилучшее совпадение вновь полученного контура с исходным имеет место, если задаваться распределением плотности газа [676].

3.2. Равновесное расширение

Если использовать для равновесного течения газовую постоянную $R = R_r(1 - z)$, плотность $\rho = \rho_r / (1 - z)$, показатель изэнтропы

$$n = \frac{(1 - z) c_p + z c_b}{(1 - z) (c_p - R_r) + z c_b}$$

и удельную теплоемкость

$$c_{pe} = (1 - z) c_p + z c_b,$$

то все параметры равновесного течения в заданном сопле могут быть определены по из-

вестным формулам газодинамики одномерного адиабатного потока идеального газа.

Расходный комплекс β может быть определен по формуле

$$\beta = \frac{\rho_0 F_* (1-z)}{G_r} = \frac{\sqrt{R_0 T_{co}}}{V_{ni} \left(\frac{2}{n+1} \right)^{\frac{1}{2(n-1)}}}, \quad (19.10)$$

где $\mu = \frac{\mu_r}{1-z}$ — условный молекулярный вес смеси, R_0 — газовая постоянная смеси, T_{co} — температура на входе в сопло.

3.3. Неравновесное расширение

Для описания движения полидисперсного конденсата весь диапазон масс частиц разбивается на n частей так, чтобы параметры частиц с массами, промежуточными между выбранными массами m_i ($i = 1, 2, \dots, n$), могли быть определены интерполированием.

Уравнение движения частицы с массой m под действием аэродинамической силы записывается в виде:

$$\frac{dw_i}{dx} = \frac{3}{4} c_{xi} \rho \frac{|w - w_i| (w - w_i)}{w_i \rho_i d_i}. \quad (19.11)$$

Здесь w_i , w — скорость частиц i -го размера (массы m_i) и газа, ρ , d_i — плотность вещества частицы и диаметр частицы, c_{xi} — коэффициент аэродинамического сопротивления частицы.

Уравнение для конвективного теплообмена между частицей с массой m_i и газом записывается в форме

$$\frac{dT_i}{dx} = \frac{6h_i (T - T_i)}{d_i \rho_i w_i c_{pi}}, \quad (19.12)$$

где h_i — коэффициент теплоотдачи.

Зависимость для определения коэффициентов c_{xi} и h_i будут рассмотрены ниже.

Введем функцию $\rho(m)$, определяющую массу частиц фракции m в единице объема как произведение $\rho(m) dm$. Из уравнения неразрывности для частиц фракции m

$$F w(m) \rho(m) dm = z G g(m) dm$$

и уравнения неразрывности для газа получим выражение для функции плотности распределения массы частиц в единице объема:

$$\rho(m) = \frac{z}{1-z} \rho \frac{w}{w(m)} g(m). \quad (19.13)$$

Уравнения движения и энергии для газа с учетом механического и теплового воздействия на него со стороны полидисперсного конденсата записываются в следующем виде:

$$\rho w \frac{dw}{dx} + \frac{d\rho}{dx} + \frac{z}{1-z} \rho w \int_0^\infty \frac{dw(m)}{w(m)} g(m) dm = 0, \quad (19.14)$$

$$(1-z) \left(c_p \frac{dT}{dx} + w \frac{dw}{dx} \right) + z \int_0^\infty \left[c_p \frac{dT(m)}{dx} + w(m) \frac{dw(m)}{dx} \right] g(m) dm = 0. \quad (19.15)$$

Уравнение состояния газа в дифференциальной форме при $\mu_r = \text{const}$ запишется так:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} - \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dx} = 0. \quad (19.16)$$

Система уравнений (19.11), (19.12), (19.14) — (19.16) замыкается заданной зависимостью плотности газа по оси сопла

$$\rho = f(x). \quad (19.17)$$

Для удобства выполнения вычислений систему (19.14) — (19.16) разрешают относительно неизвестных производных $\frac{dw}{dx}$, $\frac{dT}{dx}$ и $\frac{d\rho}{dx}$. При интегрировании особенностей не возникает.

Расчет параметров неравновесного двухфазного потока ведется в такой последовательности.

Принимается, что в камере сгорания в сечении x_c с достаточно большой относительной площадью (и, соответственно, малой скоростью) газ и конденсат имеют одинаковые скорость и температуру. Это дает возможность определить граничное условие — значение искомых параметров. Расход смеси и функция $\rho = f(x)$ определяются, как отмечалось выше, при расчете равновесного течения в сопле заданной формы.

Параметры неравновесного потока в сечении $x_c + \Delta x$ определяются численным интегрированием уравнений (19.11) — (19.16). После того, как в результате выполнения шага интегрирования в сечении $x_c + \Delta x$ определены w_i , T_i и w , температуру газа точнее и проще вычислять по конечному соотношению, полученному из уравнения энергии в интегральной форме:

$$\begin{aligned} T = T_{co} - \frac{1}{c_p} \left\{ \frac{w^2}{2} + \frac{z}{1-z} \int_0^\infty \left[c_p T(m) - \right. \right. \\ \left. \left. - c_p T_{co} + \frac{w^2(m)}{2} \right] g(m) dm \right\}. \end{aligned} \quad (19.18)$$

Давление при этом целесообразно определять из уравнения состояния, а площадь сопла — из уравнения неразрывности:

$$F = \frac{(1-z)G}{\rho w}.$$

Повторение описанной процедуры дает значения параметров неравновесного потока вдоль всего сопла.

При использовании дискретного распределения частиц по размерам (массам) система уравнений, описывающих неравновесное двух-

фазное течение, сохраняет тот же вид, только интегралы могут быть заменены соответствующими суммами.

Так уравнение (19.14) примет вид:

$$\rho w \frac{dw}{dx} + \frac{dp}{dx} \left(1 - \frac{z}{1-z} \right) \rho w \sum_{i=1}^n g_i \frac{dw_i}{dx} = 0, \quad (19.19)$$

а уравнение (19.15) запишется следующим образом:

$$(1-z) \left(c_p \frac{dT}{dx} + w \frac{dw}{dx} \right) + z \sum_{i=1}^n \left(c_{pi} \frac{dT_i}{dx} + w_i \frac{dw_i}{dx} \right) g_i = 0. \quad (19.20)$$

В конечном виде уравнение энергии записывается в форме:

$$T = T_{co} - \frac{1}{c_p} \left\{ \frac{w^2}{2} + \frac{z}{1-z} \sum_{i=1}^n \left[c_{pi} (T_i - T_{co}) + \frac{w_i^2}{2} \right] g_i \right\}. \quad (19.21)$$

Решение полученной системы уравнений выполняется на ЭВМ.

3.4. Коэффициенты сопротивления и теплоотдачи для частиц

Характер обтекания частиц газом определяется числами Рейнольдса и Маха:

$$Re_s = \frac{\rho |w - w_s| d_s}{\eta}, \quad (19.22)$$

$$M_s = \frac{|w - w_s|}{a}, \quad (19.23)$$

где $a = \sqrt{\gamma R_g T}$ — скорость звука в газе.

При малых значениях Re ($Re < 0,1$) для сплошной среды достаточно точной является формула Стокса:

$$c_{хст} = \frac{24}{Re_s}.$$

При относительном движении частиц и газа в сопле числа Re могут достигать нескольких сотен. Имеющиеся стандартные значения коэффициента сопротивления сферы в несжимаемой жидкости c_x^0 [451] были представлены в виде

$$\bar{c}_x^0 = \frac{c_x^0}{c_{хст}} = f(Re^{1/2})$$

и аппроксимированы методом наименьших квадратов. Для диапазона чисел $Re = 0,1 - 1000$ получена следующая достаточно точная зависимость:

$$c_x^0 = \frac{21,12}{Re} + \frac{6,3}{\sqrt{Re}} + 0,25. \quad (19.24)$$

Для учета разреженности и сжимаемости потока, обтекающего мелкую частицу при дви-

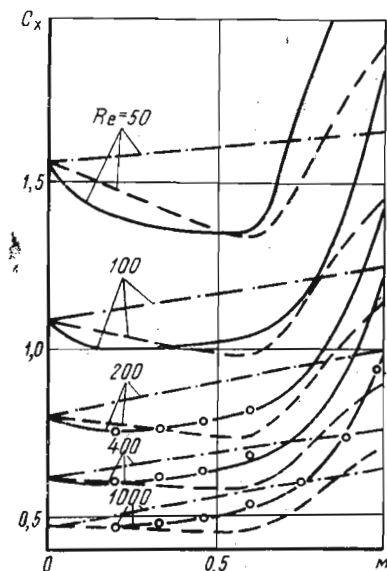
жении в сопле, предложено несколько зависимостей [601, 626, 805]. Влияние первого фактора, согласно расчетам, оказывается весьма значительным, однако расхождение между имеющимися зависимостями, ни одна из которых не основывается на непосредственных экспериментальных данных, также довольно велико.

В работе [825] приведены экспериментальные значения коэффициента сопротивления шара при значениях числа $Re = 200 \div 10\,000$ и числа $M = 0,2 \div 1,0$. Аппроксимацией этих данных была получена следующая сравнительно простая зависимость для сферы, учитывающая влияние числа M :

$$c_x = c_x^0 \frac{1 - 0,445 M + 4,84 M^2 - 9,73 M^3 + 6,94 M^4}{(1 + 1,2 M c_x^0)^{1/2}}. \quad (19.25)$$

Отличие опытных данных от рассчитанных по соотношению (19.25) не превышает 5%.

На фиг. 19.3 приведены значения коэффициента сопротивления в функции числа M при



Фиг. 19.3. Зависимость коэффициента сопротивления c_x от числа M при различных Re :

— формула (19.25); — — — зависимость [601] с поправкой на разреженность [345]; — · — — зависимость [626]; О — экспериментальные значения [825]

нескольких характерных числах Re , вычисленные по зависимостям, данным в работах [601, 626], а также по формуле (19.25). При этом поправка на разреженность газа, полученная в [601] на основе данных Милликена, была заменена поправкой, полученной Рэнни [345], которая представляется более точной, а влияние сжимаемости учитывалось по [601]. Там

же нанесены некоторые экспериментальные данные [825]. Рассмотрение представленных данных позволяет отдать предпочтение формуле (19.25).

Значение c_x зависит от характера набегающего потока. При движении в сопле капля не является одиночным телом, а находится под действием возмущений, вносимых в поток соседними частицами. Обзор возможного влияния «стесненности» дан в работе [763], однако приведенные там данные весьма противоречивы. Использование зависимостей работ [160, 883] для типичных условий, когда расстояние между частицами составляет величину порядка

$$L \approx 10 d_s,$$

дает увеличение c_x на несколько процентов. На этом основании можно сделать вывод о приемлемости использования выражения для c_x одиночной частицы при расчете движения двухфазной смеси в соплах.

Коэффициент теплоотдачи сферы определяется из соотношения

$$h_i = \frac{Nu_i \lambda}{d_i},$$

где Nu — число Нуссельта, λ — коэффициент теплопроводности газа.

Для сплошной среды число Nu^0 может быть вычислено по формуле Дрейка [763]:

$$Nu^0 = 2 + 0,459 Re^{0,55} Pr^{0,33}, \quad (19.26)$$

где $Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$ — число Прандтля для газовой фазы.

Увеличение интенсивности теплообмена в реагирующем газе относительно газа постоянного состава можно учесть введением множителя $\frac{c_p}{c_{pf}}$ [325, 976].

Уменьшение интенсивности теплообмена между частицами и газом вследствие влияния разреженности газовой среды можно учесть использованием полуэмпирической зависимости

$$Nu = \frac{Nu^0}{1 + 3,42 \frac{M}{Re Pr} Nu^0}, \quad (19.27)$$

полученной Кавано [785а] для условий

$$Re = 2 - 100 \text{ и}$$

$$M = 0,1 - 0,7.$$

3.5. Некоторые результаты расчетов

Для того, чтобы оценить основные закономерности потерь на двухфазность, рассмотрим кратко некоторые результаты расчетов, выполненных для топлив с добавками алюминия. Типичными значениями характеристик продук-

тов сгорания для топлив типа указанных в п. п. 2, 4, 11 таблицы 19.1 являются:

$$T_{co} = 3000 - 3700^\circ \text{ K}, \quad \mu = 15 - 25 \frac{\text{кг}}{\text{моль}},$$

$$n = 1,12 - 1,17,$$

$$\lambda = 0,3 \div 0,4 \text{ втм}^{-1} \text{ град}^{-1},$$

$$\eta = (0,8 - 0,9) 10^{-4} \text{ кгм}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$$

Согласно расчетам, величина потерь на двухфазность, вычисленных по методике, изложенной выше, при прочих равных условиях (p_{co} , геометрия сопла и др.) для широкого круга топлив ($z_* = 0 \div 0,4$) с высокой точностью может быть представлена в функции одной переменной — весовой доли конденсата. При этом зависимость от z является практически линейной.

Это дает возможность построить обобщенную зависимость потерь от основных параметров — размеров и геометрии сопла, давления в камере сгорания, дисперсности и весовой доли конденсата, единые для всех типов топлив, близких по характеристикам к указанной группе.

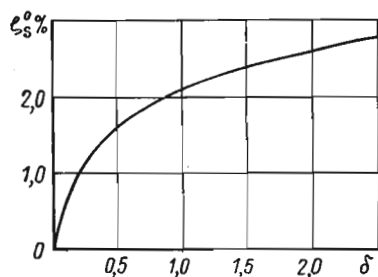
Результаты расчетов, проведенных для широкого диапазона основных параметров при различных распределениях частиц полидисперсного конденсата по размерам, позволили установить, что среднемассовый диаметр частиц d_{43} (формулы (19.1) или (19.2)) может с хорошей точностью использоваться для вычисления потерь. Таким образом, при расчетах реальный полидисперсный конденсат может быть заменен монодисперсным, частицы которого имеют указанный выше размер.

Итак, величина потерь является функцией основных параметров: z , d_* , d_s , p_{co} и геометрии сопла. Остальные характеристики, согласно расчетам, не оказывают существенного влияния. Так, учет конкретных свойств продуктов сгорания для алюминизированных топлив рассматриваемого типа приводит к изменению величины ζ_s не более, чем на несколько процентов от ее значения. Приняв некоторые средние значения термодинамических и теплофизических свойств газа, а также выбрав в качестве опорных значений $p_{co} = 4 \text{ МН/м}^2$, $z = 0,1$ и геометрию сопла (коническое сопло, с полууглом раствора $\theta_2 = 15^\circ$, радиусом скругления горловины $R/r_* = 2,0$ и геометрической степенью расширения $\bar{F} = 6,25$), возможно получить зависимость ζ_s от оставшихся параметров d_* и d_s в виде функции одного параметра $\delta = \frac{d_s^{1,5}}{d_*}$:

$$\zeta_s = f\left(\frac{d_s^{1,5}}{d_*}\right). \quad (19.28)$$

Эта зависимость приведена на фиг. 19.4. При ее расчете значения d_s изменялись в диа-

пазоне 0,3—50 мкм, а d_* — от 10 до 500 мм. Разброс конкретных значений относительно осредняющей кривой не превышает нескольких



Фиг. 19.4. Зависимость двухфазных потерь ζ_s^0 от параметра

$$\delta = \frac{d_s^{1,5}}{d_*}, \quad (d_s \text{ мкм}, d_* \text{ мм})$$

процентов от величины потерь. Линейная зависимость потерь от z позволяет учесть отличие величины весовой доли конденсата от опорного значения введением множителя

$$k_z = \frac{z}{0,1} = 10z.$$

Таким образом, значение «двухфазных» потерь удельного импульса может быть представлено в виде:

$$\zeta_s = 10z \zeta_s^0 \Phi(p_{co}, \bar{R}_*, \theta_2, \bar{r}_a),$$

где Φ — функция, учитывающая влияние отклонения давления p_{co} и геометрии сопла (радиуса скругления горловины $\bar{R}_*$, полуугла раствора сверхзвуковой части сопла θ_2 и степени расширения $\bar{r}_a$) от опорных значений. В силу относительно небольшого влияния указанных четырех параметров функция $\Phi(p_{co}, \bar{R}_*, \theta_2, \bar{r}_a)$ может быть представлена в виде $\Phi = k_p \cdot k_R \cdot k_\theta \cdot k_r$, где k_i — величины, близкие к единице, и тогда

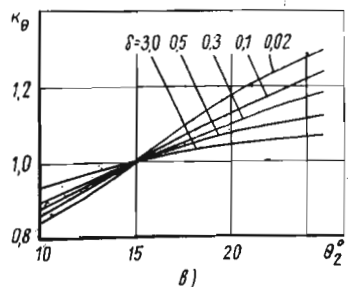
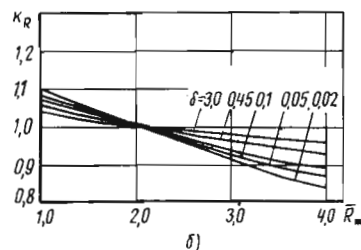
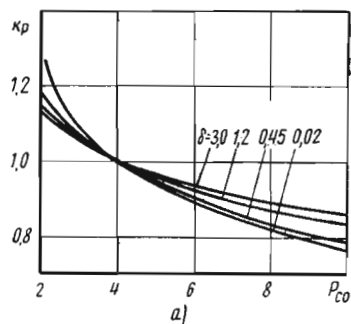
$$\zeta_s = 10z \zeta_s^0 k_p k_R k_\theta k_r. \quad (19.29)$$

Согласно расчетам, коэффициенты k_p , k_R и k_θ , кроме зависимости от основного параметра, влияние которого они учитывают, зависят еще от δ . Графики для определения этих коэффициентов приведены на фиг. 19.5. Приведенные зависимости коэффициентов от определяющих параметров позволяют отчетливо проследить влияние каждого фактора на величину потерь. Так, потери увеличиваются с понижением давления, что в основном связано с падением коэффициента сопротивления частицы s_x вследствие разреженности газа. Роль этого фактора ослабевает в случае более крупных частиц (больших δ). При увеличении радиуса $\bar{R}_*$ градиент скорости па-

дает, что приводит к уменьшению запаздывания частиц и коэффициента k_R . Увеличение угла раствора конического сопла θ_2 приводит к очевидному возрастанию потерь (k_θ) вследствие уменьшения длины разгона. Для профилированного сопла должен использоваться эффективный угол θ_{ϕ} , величина которого может быть, как показали расчеты, определена по формуле

$$\theta_{\phi} = 0,75\theta_2 + 0,25\theta_3,$$

где θ_2 и θ_3 — углы наклона стенки к оси сопла на входе в сверхзвуковую часть и на выходе из сопла, соответственно.



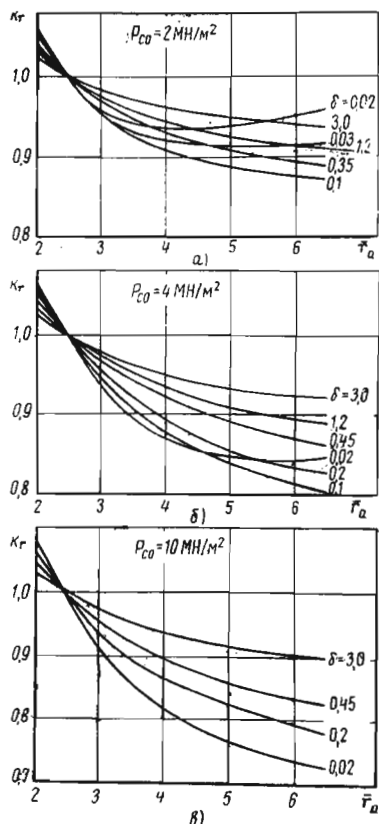
Фиг. 19.5. Зависимость коэффициентов k_p , k_R и k_θ от основных параметров

Значения коэффициента k_r существенно зависят еще и от давления, что связано с влиянием разреженности газа на величину s_x .

На фиг. 19.6 приведены кривые изменения k_r при различных p_{co} (2,4, 10 МН/м²) и δ . Уменьшение потерь (k_r) с увеличением степени расширения сопла (для $d_s < 10$ мкм) связано с уменьшением отставания частиц от газа вслед-

ствие уменьшения градиента скорости газа в сверхзвуковой части сопла.

Расчет величины потерь на двухфазность по формуле (19.29) с использованием приведенных графиков дает значения ζ_s для топлив указанной выше группы в оговоренном диапазоне значений параметров с погрешностью не более 5% относительно значений, определенных непосредственным вычислением на ЭВМ по изложенной в начале этого параграфа методике.



Фиг. 19.6. Зависимость коэффициента k_r от степени расширения сопла при различных p_{c0} и δ

Уменьшение комплекса β , связанное с неравновесностью двухфазного течения в до- и транзвуковой части сопла, как показывают расчеты, при небольших значениях $\bar{r}$ близко к величине потерь удельного импульса. Для определения величины β может быть использована оценочная зависимость

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} \approx 12 z_s^0 k_p k_R.$$

Изложенные выше результаты получены для случая постоянного размера частиц вдоль сопла. В следующих разделах настоящей главы приводятся данные, указывающие на возмож-

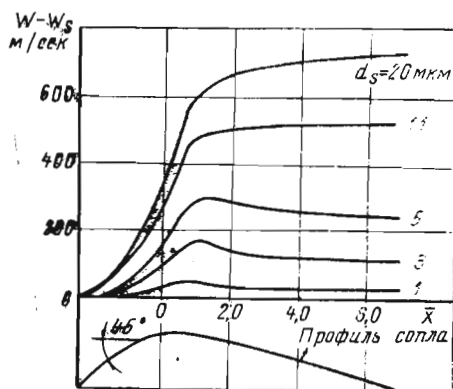
ность существенного роста частиц в сопле при их соударении и слиянии вследствие наличия относительного движения капель различных размеров. Кроме того, анализируется возможность дробления частиц газовым потоком. Таким образом, в реальном случае размер частиц вдоль сопла является переменной величиной.

Специальные расчеты показали, что и в этом случае приведенные выше зависимости могут использоваться для первой оценки возможного уровня потерь, если в качестве эквивалентного диаметра частиц принять среднемассовый диаметр d_{43} в области горловины сопла.

§ 4. КОАГУЛЯЦИЯ ЧАСТИЦ КОНДЕНСАТА В СОПЛЕ

4.1. Оценка возможной роли соударения частиц

При разгоне в сопле частицы разных размеров движутся с различной скоростью. На фиг. 19.7 приведены типичные результаты расчета отставания частиц Al_2O_3 различного диаметра от газа, полученные по методике, изложенной в предыдущем параграфе для одного из топлив с добавками алюминия при $d_* = 100$ мм и $p_{c0} = 4$ МН/м².

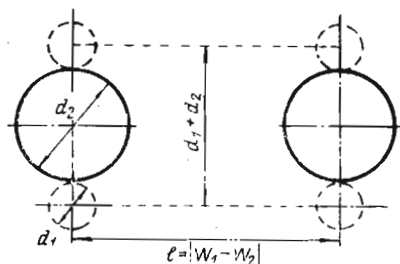


Фиг. 19.7. Отставание частиц различных размеров от газа при течении в сопле

Величина отставания частиц от газа имеет максимум для мелких частиц вблизи горловины сопла и непрерывно возрастает для крупных ($d_s > 10$ мкм) частиц. Видно, что скорость движения частиц относительно газа достигает нескольких сотен метров в секунду. При этом возможны их деформация и дробление, что будет рассмотрено в следующем параграфе.

Скорость движения частиц полидисперсного конденсата друг относительно друга также достигает значительных величин. Так, в рассмотренном случае в области горловины и ниже

по потоку разность скоростей частиц неодинаковых размеров составляет около 250 м/сек для капель 1 и 5 микрон и доходит до 500—



Фиг. 19.8. К расчету числа соударения частиц

700 м/сек для частиц диаметром 1 и 10—20 микрон. Это приводит к интенсивным взаимодействиям между частицами различных размеров.

4.2. Методы расчета коагуляции частиц

Для описания изменения дисперсности системы частиц возможны два подхода. Первый основан на изучении изменений, происходящих с фракциями частиц фиксированных размеров, а второй — на рассмотрении эволюции роста или дробления отдельных частиц [52, 428, 451]. Оба метода могут быть использованы для исследований процесса коагуляции частиц при движении в сопле. Расчет коагуляции первым методом рассматривался в работах [17, 164, 819].

Введем функцию, определяющую количество частиц в единице объема. В случае непрерывного распределения капель по размерам это

$$n(m) = \frac{z}{1-z} \frac{\rho w}{m w(m)} g(m), \quad (19.30)$$

а при дискретном распределении

$$n_i = \frac{z}{1-z} \frac{\rho w}{m_i w_i} g_i. \quad (19.31)$$

В предположении о прямолинейности траекторий частиц и слиянии их при каждой встрече получено следующее выражение, описывающее изменение количества частиц фракции m_i вследствие коагуляции:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(m_i)}{\partial x} = & \frac{1}{w_i} \int_0^{\frac{1}{2} m_i} k(m, m_i - m) n(m) n(m_i - m) dm - \\ & - \frac{n(m_i)}{w(m_i)} \int_0^{\infty} k(m_i, m) n(m) dm, \\ & (i = 1, 2, \dots, n), \end{aligned} \quad (19.32)$$

где

$$k(m_i, m) = \frac{\pi}{4} [d(m) + d(m_i)]^2 |w(m) - w(m_i)| \quad (19.33)$$

— константа коагуляции для частиц фракции m и m_i .

Здесь и далее знак частной производной в уравнении коагуляции используется для обозначения изменений параметров, происходящих в результате взаимодействия между частицами.

Первый член правой части уравнения (19.32) учитывает увеличение $n(m_i)$ за счет слияния частиц фракции m и $(m_i - m)$. Второй член — уменьшение $n(m_i)$ вследствие ухода частиц m_i из фракции при слиянии их с частицами других фракций.

При получении уравнения (19.32) предполагалось, что частицы одинаковых размеров имеют равные скорости и температуры, тогда как в действительности капли, поступающие во фракцию m_i , обладают более высокой скоростью и меньшей температурой относительно «старых» частиц фракции. Необходимо, чтобы взаимодействие между частицами не изменяло количества движения и энергии всего конденсата. Это условие может быть выполнено соответствующим изменением при осреднении скорости и температуры частиц каждой фракции.

Выражение для изменения средней скорости частиц фракции m_i вследствие поступления в нее новых частиц можно представить в следующем виде [164]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w(m_i)}{\partial x} = & \frac{1}{m_i w(m_i) n(m_i)} \int_0^{\frac{1}{2} m_i} k(m, m_i - m) \times \\ & \times n(m) n(m_i - m) \cdot [m w(m) + \\ & + (m_i - m) w(m_i - m)] dm - \\ & - \frac{1}{n(m_i)} \int_0^{\frac{1}{2} m_i} k(m, m_i - m) n(m) n(m_i - m) dm, \\ & (i = 1, 2, \dots, n). \end{aligned} \quad (19.34)$$

Если обозначить через $\mathcal{E}(m_i)$ энергию единицы массы частиц m_i :

$$\mathcal{E}(m_i) = c_s T(m_i) + \frac{w^2(m_i)}{2}, \quad (19.35)$$

то выражение, учитывающее изменение энергии частиц фракции m_i из-за поступления в нее новых частиц, будет иметь вид:

$$\frac{\partial \Theta(m_i)}{\partial x} = \frac{1}{m_i n(m_i) \omega(m_i)} \left\{ \int_0^{\frac{1}{2} m_i} k(m, m_i - m) n(m) \times \right. \\ \left. n(m_i - m) [m \Theta(m) + (m_i - m) \Theta(m_i - m)] dm - \right. \\ \left. - m_i \Theta(m_i) \int_0^{\frac{1}{2} m_i} k(m, m_i - m) n(m) n(m_i - m) dm \right\}, \\ (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.36)$$

Тогда с учетом (19.35)

$$\frac{\partial T(m_i)}{\partial x} = \frac{1}{c_s} \left[\frac{\partial \Theta(m_i)}{\partial x} - \omega(m_i) \frac{\partial \omega(m_i)}{\partial x} \right], \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.37)$$

На основе выражений (19.30) и (19.32) можно записать выражение для изменения функции $g(m)$ вследствие изменения $n(m)$ при коагуляции частиц:

$$\frac{dg(m_i)}{dx} = \frac{1-z}{z} \frac{m}{\rho \omega} \omega(m_i) \frac{\partial n(m_i)}{\partial x}, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.38)$$

Поскольку фракция $g(m)$ изменяется только вследствие взаимодействия частиц, здесь использован знак полной производной.

Если прибавить к правым частям уравнений (19.11) и (19.12) члены, учитывающие изменение скорости и температуры вследствие коагуляции частиц (19.34) и (19.37), и присоединить к ним уравнения (19.14) ÷ (19.17) и (19.38), то получится система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих неравновесное течение двухфазной смеси с учетом роста частиц конденсата.

Более простым в реализации на ЭВМ является второй метод, примененный к дискретному распределению частиц по размерам. При этом интегралы, вычисление которых трудоемко и связано с погрешностями, заменяются соответствующими суммами. (Если задана непрерывная функция плотности распределения частиц по размерам, то ее можно заменить дискретной в соответствии с § 1 настоящей главы).

В предположении о прямолинейном движении частиц при сближении и слиянии их во всех случаях соприкосновения уравнения для изменения характеристик дисперсности конденсата можно записать в следующем виде.

Увеличение массы i -ой частицы за счет поглощения ею более мелких j -ых ($j = 1, 2, \dots, i-1$) представляется в форме:

$$\frac{dm_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} n_j m_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.39)$$

Уменьшение количества i -ых частиц вследствие поглощения их более крупными j -ыми каплями ($j = i+1, i+2, \dots, n$) описывается уравнением

$$\frac{\partial n_i}{\partial \tau} = -n_i \sum_{j=i+1}^n k_{ij} n_j, \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.40)$$

В этих выражениях

$$k_{ij} = \frac{\pi}{4} (d_i + d_j)^2 |w_j - w_i| - \text{константа коагуляции.}$$

Величина g_i может быть определена из соотношения

$$g_i = \frac{1-z}{z} \frac{\rho_i w_i}{\rho \omega},$$

где $\rho_i = m_i n_i$ — плотность i -ых частиц.

Учитывая, что g_i изменяется только вследствие изменения массы и количества частиц при коагуляции, можно записать

$$\frac{dg_i}{d\tau} = \frac{1-z}{z} \frac{w_i}{\rho \omega} \left(n_i \frac{dm_i}{d\tau} + \frac{\partial n_i}{\partial \tau} m_i \right), \\ (i = 1, 2, \dots, n). \quad (19.41)$$

Слияние мелких капель с более крупными приводит к изменению их скорости и температуры. Эти изменения должны происходить с соблюдением законов сохранения количества движения и энергии. Для выполнения этих условий необходимо соответствующим образом изменить скорости и температуры частиц всех фракций. Выражения для определения изменения скорости и температуры i -ых частиц из-за неупругих соударений и слияния имеют вид:

$$\frac{\partial w_i}{\partial x} = \frac{6}{\pi \rho_B d_i^3 w_i} \sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} (w_j - w_i) \rho_j, \quad (19.42)$$

$$\frac{\partial T_i}{\partial x} = \frac{1}{c_B} \left[\frac{6}{\pi \rho_B d_i^3 w_i} \sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} (\Theta_j - \Theta_i) \rho_j - w_i \frac{\partial w_i}{\partial x} \right], \quad (19.43)$$

$$\text{где } \Theta_i = c_s T_i + \frac{w_i^2}{2}.$$

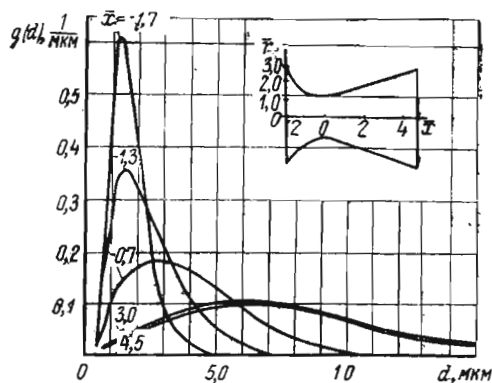
Если прибавить к правым частям уравнений (19.11) и (19.12) выражения (19.42) и (19.43) и присоединить к ним уравнения (19.14) ÷ (19.17), (19.39), (19.41), то получится система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих упрощенным методом неравновесное двухфазное течение в сопле с учетом процесса коагуляции частиц на основе метода Лагранжа.

4.3. Некоторые результаты расчетов

Приведем некоторые результаты расчетов на ЭВМ, полученные для продуктов сгорания со следующими характеристиками: условный молекулярный вес $\mu \approx 15-20$ кг/моль, температура на входе в сопло $T_{co} = 3200-3500^\circ \text{K}$, весовая доля конденсата $z \approx 0,10-0,40$, $p_{co} = 1-8$ МН/м², $d_* = 20-200$ мм. Контур сопла представлен на фиг. 19.7.

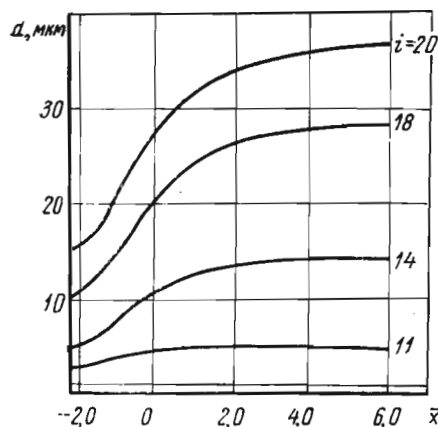
Во всех случаях принималось, что на входе в сопло частицы распределены по размерам в соответствии с логарифмически нормальным законом [451] со средне-квадратичным отклонением $\sigma=1,5$ и средним геометрическим диаметром $d_s=1,1$ мкм. Этому распределению соответствует среднемассовый диаметр $d_{43}=2$ мкм.

На фиг. 19.9 показаны вычисленные первым методом функции плотности распределения $g(d)$ в различных сечениях при $z=0,28$, $p_{co}=4$ МН/м², $d_*=100$ мм. Как видно, процесс коагуляции существенно изменяет начальную функцию распределения.



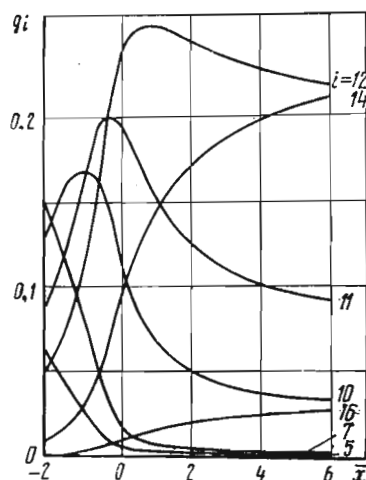
Фиг. 19.9. Изменение функции плотности распределения частиц по размерам вследствие коагуляции в сопле

При расчете вторым методом начальная функция плотности распределения была представлена двадцатью фракциями, имеющими диаметры частиц, равностоящие по логарифму, в диапазоне 0,5—15 мкм. Изменение диаметров частиц различных фракций в результате коагуляции при течи в сопле приведено на фиг. 19.10, а изменение весовых долей фракции g_i — на фиг. 19.11.



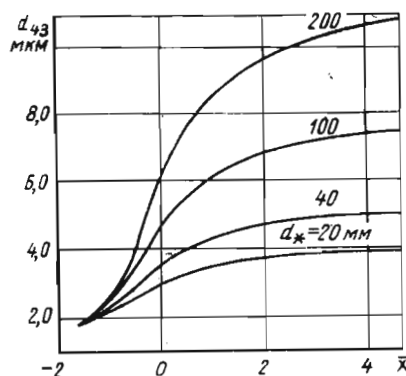
Фиг. 19.10. Увеличение диаметра частиц различных фракций при коагуляции в сопле

Значения среднего диаметра d_{43} вдоль сопла получаются практически одинаковыми при расчете по обоим методикам. Результаты расчетов при различных диаметрах критического



Фиг. 19.11. Изменение весовых долей различных фракций при коагуляции в сопле

сечения сопла показаны на фиг. 19.12. Из графика следует, что рост частиц протекает существенно интенсивнее при увеличении абсолютных размеров сопла.

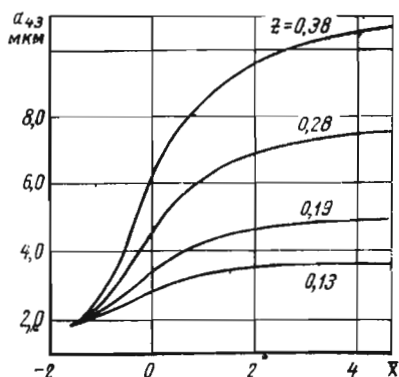


Фиг. 19.12. Увеличение среднего диаметра частиц в соплах с различным диаметром критического сечения

Анализ показывает, что такой характер зависимости от d_* является результатом воздействия двух факторов, влияющих на коагуляцию. В более крупных соплах уменьшается запаздывание частиц, и, следовательно, константа коагуляции (19.33), но увеличивается пропорционально диаметру горловины время пребывания смеси в сопле. Влияние второго фактора оказывается значительно большим.

На фиг. 19.13 представлены зависимости d_{43} от x при различных содержаниях конденсата, полученные при $d_* = 100$ мм.

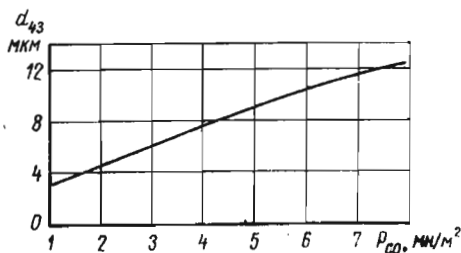
Значительно больший рост среднего диаметра частиц при увеличении их концентрации, согласно уравнению (19.32), объясняется увеличением скорости коагуляции, пропорциональной квадрату концентрации. Поэтому при повышении давления в камере сгорания средний размер частиц увеличивается.



Фиг. 19.13. Увеличение среднего диаметра частиц в сопле с $d_* = 100$ мм при различном содержании конденсата

На фиг. 19.14 приведены величины d_{43} , вычисленные в выходном сечении сопла при $z = 0,28$, $d_* = 100$ мм.

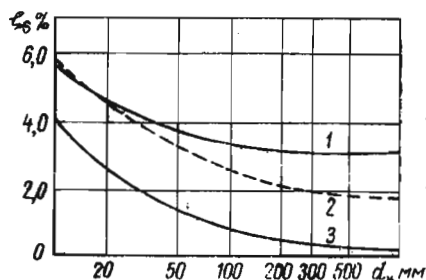
Результаты этих расчетов указывают на весьма существенный рост частиц конденсата при движении в сопле.



Фиг. 19.14. Изменение среднего диаметра частиц в выходном сечении сопла в зависимости от давления в камере сгорания

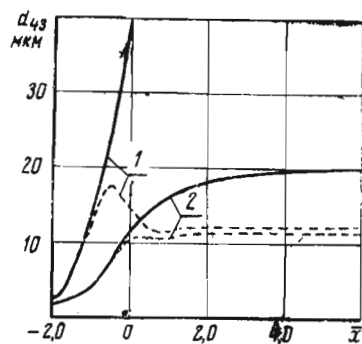
Влияние коагуляции на потери удельного импульса иллюстрируется на фиг. 19.15, где представлены значения потерь в двухфазности, вычисленные с учетом и без учета коагуляции (соответственно, кривые 1 и 3) при одинаковом начальном распределении частиц по размерам. Величина z в расчетах принята равной 0,32, а $r_a = 2,5$. При диаметре критического сечения сопла $d_* = 100$ —200 мм и боль-

ше величины ξ_s отличаются в 10—15 раз. Вследствие значительного роста частиц в сопле потери удельного импульса на двухфазность слабо уменьшаются при увеличении абсолютных размеров сопла.



Фиг. 19.15. Изменение потерь удельного импульса на двухфазность в зависимости от диаметра минимального сечения 1, 2—расчет с коагуляцией; 3—без коагуляции; — — — предельный случай коагуляции — — — с учетом особенностей взаимодействия частиц (см. § 19.5)

Еще более значительным оказывается рост частиц в случае высокой концентрации конденсированных частиц. В качестве примера на фиг. 19.16 приведено изменение вдоль сопла среднего диаметра частиц для продуктов сгорания топлив $H_2O_2 + BeH_2$ и $N_2O_4 + (0,6 N_2 H_4 + 0,4 Al)$, вычисленное для того же начального распределения при $p_{co} = 7$ МН/м² и $d_* = 100$ мм. Очевидно, что при очень больших размерах частиц должны играть значительную роль процессы деформации и дробления капель газовым потоком.



Фиг. 19.16. Изменение среднего диаметра частиц в сопле 1—топливо $H_2O_2 + BeH_2$; 2—топливо $N_2O_4 + (N_2H_4 + Al)$; — — — без учета дробления частиц газовым потоком; — — — с учетом дробления

§ 5. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ С ГАЗОМ И МЕЖДУ СОБОЙ ПРИ ДВИЖЕНИИ В СОПЛЕ

Изложенные в предыдущих параграфах результаты получены в предположении, что частицы имеют сферическую форму, траектории

их при сближении прямолинейны, слияние происходит при каждом соприкосновении. В реальном случае взаимодействие частиц с газом и между собой будет происходить с отклонением от этой идеальной схемы.

Наряду с процессом слияния частиц может иметь место распад капель под аэродинамическим воздействием, диспергирование их при соударении с высокими скоростями. Ниже рассмотрены элементы процесса сближения, соударения и взаимодействия капель с газовой средой и приводятся оценки, показывающие возможное влияние различных факторов на формирование спектра частиц в сопле и величину «двухфазных» потерь. Большинство количественных данных приведено применительно к условному двигателю с $d_* = 100$ мм, работающему на топливе с температурой горения $T_{co} \approx 3200-3500^\circ\text{K}$, $\mu = 15-25$ кг/моль, $z = 0,10 \div 0,40$ при $p_{co} = 4$ МН/м². В других случаях условия расчета оговариваются особо.

5.1. Деформация и дробление частиц в сопле

Из данных, приведенных на фиг. 19.7, следует, что скорость движения частиц конденсата относительно газа достигает нескольких сотен метров в секунду и тем больше, чем крупнее частицы. При таком интенсивном обдуве капель возможна их деформация и разрушение в результате воздействия сил давления и трения. Характер обтекания определяется значением критерия Рейнольдса (19.22), вычисленным по относительной скорости и диаметру частицы. Устойчивость частиц при аэродинамическом воздействии определяется критерием Вебера

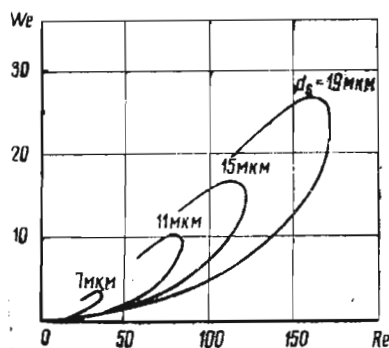
$$We = \frac{\rho(\omega - \omega_s)^2 d_s}{\sigma} \quad (19.44)$$

Когда значение We достигает некоторой критической величины, происходит разрушение капли [75, 80, 109, 110, 151, 152, 259, 265, 291, 489, 708, 751, 752, 777]. Ввиду наличия максимального значения числа Вебера при фиксированных свойствах жидкости и газа должно существовать максимальное число Рейнольдса. Если принять по имеющимся данным значение $We_{кр} = 10-20$, максимальные числа Рейнольдса для движения частиц в соплах составят величину 150—200.

На фиг. 19.17 приведены зависимости числа We (вычисленного для $\sigma = 0,3 \frac{H}{м}$) от Re при разгоне в сопле частиц различных размеров. Каждой точке кривой соответствует определенное сечение сопла. Максимальные значения критериев имеют место в области горловины, где плотность газа еще высока и относитель-

ная скорость достигает наибольшего значения, затем из-за быстрого уменьшения плотности газа происходит снижение чисел We и Re .

Из представленных зависимостей видно, что для частиц диаметром 10—15 мкм движение в сопле происходит при числах Re , меньших 100, и числа We не достигают значений, больших 10—20. Дроблению при выбранных условиях могут быть подвергнуты частицы размером больше 20 мкм. Для двигателей с высокой концентрацией частиц в продуктах сгорания (большие z , высокие p_{co}) средний размер частиц, растущих из-за коагуляции, согласно расчетам, может достигать значений 50—100 мкм и более (см. фиг. 19.16). В этом случае дробление капель может явиться процессом, определяющим дисперсность конденсата.



Фиг. 19.17. Зависимость числа We от Re для частиц различных размеров при их движении в сопле

Ввиду сильной зависимости потерь удельного импульса от диаметра частиц конденсированной фазы необходимо знать условия деформации и дробления их при течении в сопле двигателя. Хотя количество экспериментальных и теоретических работ по деформации и дроблению капель довольно велико, результаты их не могут быть с уверенностью использованы в рассматриваемой задаче ввиду того, что они получены для условий обтекания капель, близких к потенциальному, когда число $Re > 500 \div 1000$, то есть в несколько раз превышает значения, представляющие интерес. Кроме того, большинство исследований выполнено для случая внезапного нагружения капли, в то время как при движении в сопле двигателя скорость обдува частицы возрастает постепенно.

Теоретическое исследование [265], выполненное на основе метода [777] для вязкого обтекания капли в диапазоне чисел $Re = 10-500$, дало значение критического числа Вебера $We_{кр} \approx 17$. При этом было показано, что деформация в сопле протекает статически: время нарастания нагрузки (числа We) существенно

превышает характерное время, необходимое для деформации капли.

В результате экспериментального исследования [265] дробления капель вязкой жидкости в потоке газа, имеющего малую плотность и высокую скорость ($Re_s = 100-700$), была определена величина критического числа Вебера. При постепенном увеличении нагрузки на каплю и дальнейшей деформации при постоянном значении We критические величины этого числа оказались в диапазоне $We_{кр} = 15-20$.

При расчете движения частиц конденсата в сопле существенную роль играет увеличение их сопротивления вследствие деформации. Это увеличение может быть учтено коэффициентом f , равным

$$f = \frac{c_{x\partial} \cdot F_{\partial}}{c_x \cdot F},$$

где c_x и F — коэффициент сопротивления и площадь миделя шара, а индекс « ∂ » относится к деформированному состоянию.

В работе [344] в результате обработки экспериментальных данных получено следующее выражение для вычисления f в диапазоне $Re = 700-1700$:

$$f = \exp(0,03 We^{1,5}).$$

Однако для расчета движения капель в области низких чисел Re эта формула не подходит по следующим соображениям. Рост сопротивления деформированной капли происходит из-за увеличения ее площади и коэффициента лобового сопротивления, который, как следует ожидать, приближается к коэффициенту сопротивления диска. При потенциальном обтекании коэффициент лобового сопротивления диска в 2—2,5 раза больше, чем у шара, но при $Re \approx 100$ их различие невелико, а при более низких числах Re коэффициент сопротивления диска становится даже меньше. Можно предположить, что изменение сопротивления деформированной капли в этом диапазоне Re является, главным образом, следствием увеличения ее поперечных размеров, тогда как в формуле работы [344] учтены оба фактора для сравнительно высоких чисел Рейнольдса. На основе подхода [265] получено выражение для f , учитывающее лишь изменение площади капли при деформации

$$f = (1 + 0,03 We)^2. \quad (19.46)$$

При дроблении капель конденсата в сопле важное значение имеет спектр частиц, получающихся после распада. Ввиду отсутствия в литературе надежных данных по этому вопросу, может быть сделано, например, предположение, что при распаде капля делится пополам [110, 344]. При этом раздробившиеся частицы имеют наибольшие размеры, что обуслов-

ливает завышенные потери удельного импульса.

На фиг. 19.16 штриховыми линиями нанесено изменение среднего диаметра частиц при учете дробления по изложенной выше методике. При этом величина коэффициента поверхностного натяжения была принята равной $\sigma = 0,2$ н/м для окислов алюминия и бериллия [178, 526, 799]. Результаты расчета, приведенные на фиг. 19.16, свидетельствуют об определяющей роли процесса дробления частиц жидкой фазы в этом случае при определении «двухфазных» потерь. Даже при высокой начальной дисперсности конденсата (на входе в сопло $d_{43} < 1$ мкм) вследствие коагуляции в сопле при высокой концентрации частиц средний размер их может вырасти до нескольких десятков микрон. При этом расчетные потери удельного импульса достигают величины $\zeta_s = 10-30\%$. В результате дробления крупных фракций средний размер частиц уменьшается до 10—15 микрон в рассмотренных условиях, а величина потеря удельного импульса при $z < 0,3-0,5$ снижается до нескольких процентов. Лишь в случае весьма больших z эти потери составляют, согласно расчетам, 10—15%.

Таким образом, в ряде случаев может оказаться, что начальные размеры частиц и характер протекания коагуляции в сопле в широком диапазоне определяющих параметров не сказывается на величине потерь удельного импульса, поскольку дисперсность конденсата в области горловины сопла определяется процессом дробления частиц газовым потоком.

5.2. Сближение и соударение частиц

При расчетах коагуляции необходимо учитывать возможность искривления траекторий мелких капель, движущихся вместе с газом. Из-за искривления траекторий мелких частиц при их сближении с крупными количество соударений уменьшается.

Коэффициентом захвата k_a называется отношение числа капель определенного размера, испытавших соударение с большей каплей, к числу мелких капель, которые испытали бы соударение при прямолинейном относительном движении.

Исследования облета частицами препятствий для вязкого ($Re \rightarrow 0$) и потенциального ($Re \rightarrow \infty$) режимов обтекания крупной капли представлены в работах [285, 451]. При коагуляции в соплах обтекание крупной капли носит промежуточный характер между вязким и потенциальным, и мелкие капли имеют скорость, заметно отличающуюся от скорости газа.

При вязком обтекании большой капли коэффициент k_a имеет значительно меньшую ве-

личину, чем при потенциальном [451]. Для потенциального обтекания Ленгмюр и Блуджет получили следующее эмпирическое выражение:

$$k_a = \frac{(Stk)^2}{(Stk + 0,125)^2}, \quad (19.47)$$

где $Stk = \frac{d_{s1}^2 (w_2 - w_1)}{18\eta d_{s2}}$ — число Стокса, а индексы 1 и 2 относятся к мелкой и крупной капле соответственно.

Для вязкого обтекания ими предложена формула

$$k_a = \left[1 + \frac{0,75 \ln(4Stk)}{2Stk - 1,214} \right]^{-2}. \quad (19.48)$$

В этих выражениях не учитывается эффект зацепления [451], что справедливо только при малой величине отношения d_1/d_2 .

Оценим значение k_a для частиц $d_1 = 1 \text{ мкм}$, $d_2 = 5 \text{ мкм}$ при следующих условиях: обтекание вязкое, разность скоростей между частицами $(w_1 - w_2) = 100 \text{ м/сек}$ (заниженная), $\eta = 10^{-4} \text{ кг/м сек}$. Тогда число Стокса

$$Stk = 27 \text{ и } k_a = 0,9,$$

то есть даже при расчете вязкого обтекания с заниженной, по сравнению с типичной, разностью скоростей траектории микронных частиц близки к прямолинейным.

При этих условиях эффект зацепления можно оценить выражением, полученным для случая прямолинейного движения частиц; за эффективное сечение соударений принимается площадь круга диаметром, равным сумме диаметров частиц. Такое сечение использовано в выражении для константы коагуляции (19.33).

Зависимости (19.47) и (19.48) получены в предположении отсутствия скоростного запаздывания меньшей капли относительно газового потока. Наличие запаздывания в реальных условиях учитывается при подсчете числа Стокса по относительной скорости между частицами.

Использование в расчетах формулы (19.48) даст, по-видимому, заниженное по сравнению с реальным значением k_a , так как характер обтекания частиц в сопле ближе к потенциальному. Для более точной оценки величины аэродинамического коэффициента эффективности соударений необходимо рассматривать задачу движения двух частиц в разгоняющемся потоке при переходных между стоксовским и потенциальным режимах обтекания. Такие данные в литературе отсутствуют.

Оценка возможного влияния одноименного электрического заряда у сближающихся частиц на уменьшение числа соударений может быть сделана при следующем допущении. Заряд частицы принимается максимально воз-

можным, то есть таким, что у ее поверхности напряженность электрического поля равна пробивной напряженности для продуктов сгорания. Решение уравнения движения малой заряженной частицы в электрическом поле, создаваемом зарядом крупной частицы, дает результат, указывающий на пренебрежимо малую роль электрических сил по сравнению с инерционными даже в этом крайнем случае. Таким образом, можно весьма надежно принять $k_{эл} = 1$.

На количество соударений частиц влияет также сепарация конденсата при двухмерном течении в сопле. Расчеты двухмерных неравновесных двухфазных течений свидетельствуют о наличии в потоке зон повышенной, по сравнению со средней, концентрации частиц [175, 269]. В частности, отход частиц от стенки в области горловины сопла повышает концентрацию частиц в ядре потока. Вследствие этого должно увеличиваться число соударений частиц по сравнению с рассмотренным в одномерном приближении.

Приближенные оценки на основе использования данных по расчету траектории частиц в заданном до- и транзвуковом поле параметров газа [175] дают увеличение средней плотности конденсата в области горловины вследствие сепарации для $d_* = 100 - 200 \text{ мм}$, $\bar{R}_* = 1$, $d_s = 5 \text{ мкм}$

$$\frac{\rho_{sII}}{\rho_{sI}} = 1,2 \div 1,1,$$

где индексы I и II относятся к значениям, полученным при расчете одномерного и двухмерного осесимметричного течения.

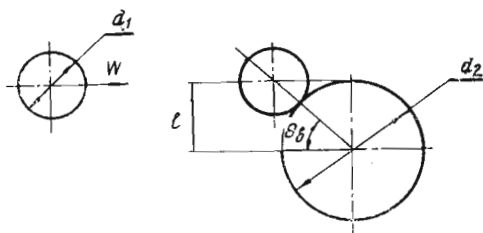
Наконец, важным является вопрос об исходе процесса встречи капель. В зависимости от скорости соударения частиц можно качественно выделить следующие области. При малых скоростях столкновения капли отталкиваются подобно упругим шарикам и расходятся, не сливаясь. Возрастание скорости до некоторого значения w' (нижней критической скорости) приводит к слиянию капель. При дальнейшем увеличении скорости соударения происходит устойчивое слияние до тех пор, пока не будет достигнута верхняя критическая скорость w'' . При скоростях, близких к w'' , между каплями образуется перемычка, происходит обмен жидкостью и капли разлетаются. Иногда при этом образуется третья капля. При еще больших скоростях встречи происходит разбивание с образованием более мелких капель, чем исходные. Вопрос о нижней критической скорости изучался рядом исследователей [451]. Наиболее интересные результаты получены авторами работы [171], которые выяснили, что явление неслияния при

малых скоростях встречи имеет место лишь в атмосфере, не насыщенной парами жидкости, из которой состоят капли, и при достаточно высокой упругости паров.

Существующие представления о причинах неслияния жидких капель приводят к заключению об отсутствии этого эффекта в условиях взаимодействия частиц конденсата в сопле, то есть нижнюю критическую скорость w' можно считать равной нулю.

Более сложной представляется задача определения верхней критической скорости. Отсутствие в литературе каких-либо экспериментальных или теоретических исследований, которые можно было бы использовать для рассматриваемых целей, делает полезным специальное рассмотрение явления соударения, чтобы получить хотя бы оценочные результаты.

На фиг. 19.18 приведена схема соударений двух капель. Необходимо получить зависимость верхней критической скорости от свойств



Фиг. 19.18. Схема соударения частиц

жидкости — η_s , σ_s , ρ_s и геометрических параметров d_1 , d_2 , θ_b . Если прибегнуть к теории размерности, то процесс соударения определяется четырьмя параметрами:

числом Рейнольдса

$$\text{Re}' = \frac{\rho_s d_1 w}{\eta_s}, \quad (19.49)$$

критерием устойчивости капли

$$\Gamma = \frac{\eta_s^2}{\rho_s \sigma_s d_2}, \quad (19.50)$$

отношением диаметров d_2/d_1 и углом встречи. При этом пренебрегается влиянием газа на процесс соударения.

Основной вклад в коагуляцию вносят встречи капель, существенно отличающихся по размерам, поэтому рассмотрим центральный удар капли диаметром d_1 (первая капля) в каплю диаметром $d_2 \gg d_1$ (вторая капля) в предположении, что различие в диаметрах позволяет описать процесс, как удар капли 1 в пленку жидкости толщиной d_2 . Считаем, что капля 1 после встречи со скоростью w_0 с передней поверхностью проникает в толщу пелены и движется в кавитационном режиме в жидкости, не разрываясь, как твердое тело, испытывая

при этом сопротивление, а в следе за ней возникает каверна диаметром d_1 , на образование поверхности которой также тратится энергия. Если капля достигнет противоположной стенки пелены и будет обладать энергией, достаточной для выхода (т. е. для образования полусферы диаметром d_1), соударение неэффективно. В противном случае соударение считается эффективным, т. е. происходит слияние. При входе капли в жидкость энергия исчезающей поверхности ее (передняя полусфера) переходит в кинетическую. Она равна упомянутой выше энергии выхода, поэтому можно не учитывать оба этих эффекта.

Дифференциальное уравнение движения капли 1 в жидкости может быть записано в виде

$$\frac{dw}{d\tau} = \frac{3}{4} c_x \frac{w^2}{d_1} - \frac{6\sigma}{d_1^2 \rho_s}. \quad (19.51)$$

Для коэффициента сопротивления используем приближенное выражение

$$c_x = 12,5 \text{ Re}^{-0,5}.$$

Второй член правой части (19.51) отражает влияние силы поверхностного натяжения каверны, образующейся в следе капли 1. При числах $\text{Re}' \sim 10^1 - 10^2$, представляющих интерес, величина этого члена на 1—2 порядка меньше первого. Опуская этот член и интегрируя уравнение (19.51), получим

$$w = (k\tau + w_0^{0,5})^{-2}, \quad (19.52)$$

где

$$k = 4,7 \frac{\eta_s^{0,5}}{d_1^{1,5} \rho_s^{0,5}}.$$

Путь, пройденный каплей 1 в жидкости за время τ , записывается так:

$$l = \int_0^\tau w d\tau = -\frac{1}{k} \left[\frac{1}{k\tau + w_0^{0,5}} - \frac{1}{w_0^{0,5}} \right]. \quad (19.53)$$

Приравняв его величине d_2 , найдем из уравнений (19.52) и (19.53)

$$w_{\text{вых}} = (w_0^{0,5} - k d_2)^2, \quad (19.54)$$

откуда следует, что капля 1 сможет пробить каплю 2, если скорость встречи $w_0 > k^2 d_2^2$, или

$$\text{Re}' > 22 \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2. \quad (19.55)$$

Определим верхнюю критическую скорость с учетом энергии, расходуемой на образование каверны. При достижении задней стенки кинетическая энергия капли 1 равняется

$$k'_{\text{вых}} = \frac{1}{6} \pi d_1^3 \rho_s \frac{w_{\text{вых}}^2}{2}.$$

Вычтем из нее энергию поверхности каверны

$$k_{\text{вых}} = k'_{\text{вых}} - \pi d_1 d_2 \sigma_s. \quad (19.56)$$

Если $k_{\text{вых}} \geq 0$, то слияние неэффективно. Подставляя в (19.56) значение $w_{\text{вых}}$ из (19.54) и приравнявая это выражение нулю, имеем

$$\frac{1}{12} d_1^2 \rho_s [w_0^{0,5} - k d_2]^4 - d_2 \sigma = 0.$$

Отсюда получается значение верхней критической скорости при центральном ударе:

$$w_0^* = \left[\left(\frac{12 \sigma d_2}{\rho_s d_1^2} \right)^{\frac{1}{4}} + 4,7 \frac{d_2}{d_1} \left(\frac{\eta_s}{d_1 \rho_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (19.57)$$

или в безразмерной форме

$$\text{Re}'_{\text{кр}} = \left[4,7 \frac{d_2}{d_1} + \left(\frac{12}{\Gamma} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2. \quad (19.58)$$

Влияние θ_b представим в форме

$$w_\theta^* = w_0^* f(\theta_b).$$

При отыскании конкретного выражения $f(\theta_b)$ следует учесть, что при $\theta_b \rightarrow 0$ производная $\frac{dw_\theta^*}{d\theta} \rightarrow 0$ и при $\theta_b \rightarrow \frac{\pi}{2}$ величина $w^* \rightarrow 0$. Этим условиям отвечают, например,

$$f(\theta_b) = \cos \theta_b \text{ или } f(\theta_b) = \cos^2 \theta_b. \quad (19.59)$$

Обработка материалов исследований [159, 413] показывает, что первое выражение (19.59) качественно неплохо отражает действительную зависимость w от угла встречи и может быть использовано. Заметим, что условия экспериментов указанных работ далеки от представляющих интерес в рассматриваемом случае и выражение

$$w_{\text{кр}\theta} = w_{\text{кро}} \cdot \cos \theta_b$$

следует считать весьма грубым приближением, используемым ввиду отсутствия информации о процессе соударения.

Рассмотрим соударение водяных капель со следующими параметрами: $d_1 = 10^{-3}$ м, $d_2 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ м, $\rho = 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\sigma = 0,07 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, $\eta = 10^{-3} \text{ кг м}^{-1} \text{ сек}^{-1}$. При этих условиях получаем $\Gamma \cong 10^{-5}$, $\text{Re}'_{\text{кр}} = 1600$ или $w_0^* = 1,6$ м/сек, что приемлемо согласуется с известными экспериментальными данными.

Для соударения, например, частиц окиси алюминия с параметрами: $d_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м, $d_2 = 5 \cdot 10^{-6}$ м, $\rho = 2,4 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, $\sigma = 0,3 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$; $\eta = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ кг м}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ получается $\Gamma \cong 0,6 \times 10^{-1}$, $\text{Re}'_{\text{кр}} = 209$, то есть $w_0^* = 650$ м/сек.

Коэффициент слияния $k_{\text{сл}}$ определяется как отношение количества соударений, в результате которых произошло слияние, к общему количеству соударений. В рассмотренном выше втором примере скорость встречи частиц в области горловины сопла составляет величины $w = 250$ м/сек. Эффективными будут, очевид-

но, те соударения, для которых $w_\theta^* > w$ и $k_{\text{сл}}$ определяется как отношение площади центральной части капли 2, ограниченной значением угла $\theta_{b, \text{кр}}$

$$\theta_{b, \text{кр}} = \arccos \cos \frac{w}{w_0^*},$$

к площади миделева сечения капли 2.

Таким образом,

$$k_{\text{сл}} = \sin^2 \theta_{b, \text{кр}} = 1 - \left(\frac{w}{w_0^*} \right)^2, \quad (19.60)$$

если $w < w_0^*$, и $k_{\text{сл}} = 0$, если $w > w_0^*$.

Рассмотренный способ определения w_0^* , очевидно, должен давать заниженные результаты хотя бы потому, что движение капли в жидкости заменено движением твердого тела. В то же время здесь не учтено разбрызгивание капель при неэффективных соударениях. Необходимо отметить, что удары в каплю, деформированную аэродинамическими силами, могут привести к разбиению при более низких скоростях встречи.

В таблице 19.3 в качестве примера приведены результаты расчета влияния рассмотренных в этом параграфе особенностей процесса сбли-

Таблица 19.3

Влияние различных факторов на потери удельного импульса ζ_s и размеры частиц в горловине

		$\zeta_s \%$	d_{43}
1	Предельный случай	3,1	8,0
2	Учет деформации частиц	2,7	7,1
3	Учет коэффициента соударений	2,7	6,9
4	Учет коэффициента слияния	2,9	7,4
5	Учет дробления частиц	3,0	7,7
6	Учет сепарации частиц в сопле	3,4	8,6
7	Учет всех факторов в совокупности	2,6	7,0

жения и соударения на конечный результат — величину ζ_s и размер частиц в области горловины. Расчеты выполнены для типичного состава с алюминием при $z = 0,3$ для сопла с $d_* = 100$ мм, при $p_{\text{со}} = 4$ МН/м² и начальной дисперсности $d_{43} = 2$ мкм. Влияние всех отмеченных особенностей взаимодействия при различных размерах сопла на величину потерь удельного импульса может быть оценено по результатам расчетов, приведенным на фиг. 19.15. Кривая 1 (сплошная линия), как это было отмечено в § 4, есть величина потерь, полученная без учета элементов взаимодействия, кривая 2 (штриховая) — с учетом всех факторов в совокупности. Как видно, различие между этими двумя вариантами расчета при больших габаритах сопла становится довольно существенным, хотя и не принципиальным. Некоторые превышения кривой 2 над кривой 1 в области малых d_* ($< 10 \div 15$ мм) объясняются учетом

сепарации частиц, которая значительна в соплах небольшого размера.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что для этого примера влияние всех факторов сравнительно мало. В других случаях отдельные факторы могут приобретать решающее значение. Такой пример был рассмотрен выше, где оценена роль дробления капель при большой концентрации конденсата.

§ 6. НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КОНДЕНСАТА В СОПЛЕ

При расчете идеальных термодинамических характеристик предполагается, что процесс расширения в сопле протекает равновесно. Для двухфазных продуктов сгорания это означает, в частности, что конденсат по мере охлаждения в сопле равновесно проходит через фазовые состояния. Например, продукты сгорания топлив с добавками Al или Be содержат от 10 до 90 и более процентов конденсированных частиц Al_2O_3 или BeO, имеющих температуру плавления $2303^\circ K$ и $2830^\circ K$. Температура горения этих топлив, как правило, превышает $3000^\circ K$, а температура продуктов сгорания в выходном сечении сопла ниже $2300^\circ K$. Поэтому в камере сгорания частицы окислов находятся в жидком состоянии. В ходе расширения температура продуктов сгорания в некотором сечении сопла снижается до температуры плавления, а дальше, как это обычно принимается в термодинамическом расчете, расширение считается изотермическим, пока теплота кристаллизации (теплота плавления) не будет передана газу. На этом участке сопла конденсата постепенно переходит из жидкого состояния в твердое. В каждом сечении доля отвердевшего конденсата соответствует отведенной доле теплоты кристаллизации.

В реальном случае протекание этого процесса может лимитироваться как ограниченностью скорости передачи тепла от частиц газу, так и кинетикой процесса кристаллизации вещества капли. Последняя характеризуется двумя основными параметрами: числом кристаллических зародышей, возникающих в единицу времени, и линейной скоростью роста кристаллов. Вероятность образования в единице объема зародыша новой фазы по Фольмеру определяется следующим выражением:

$$\omega = A \exp \left[- \frac{B\sigma^2}{T\Delta T^2} \right],$$

где σ , ΔT , A , B — соответственно межфазовое поверхностное натяжение, переохлаждение жидкости и некоторые постоянные. Для воды величина σ составляет около 10 дин/см , для окиси алюминия — около 200 дин/см .

Для окислов металлов процесс кристаллизации не исследовался и постоянные в этом уравнении неизвестны.

Вероятность образования хотя бы одного центра тем меньше, чем меньше масса жидкости. Из исследований по метеорологии известно, что мелкие капли воды переохлаждаются до температуры на несколько десятков градусов ниже нуля [479]. Время, необходимое для замерзания микронных капель воды, измеряется секундами и минутами, а субмикронных — часами. Время течения продуктов сгорания в сверхзвуковой части сопла, где должна происходить кристаллизация, крайне мало — около 10 микросекунд .

Таким образом, ряд факторов — малые размеры частиц (порядка микрона), значительная величина межфазового поверхностного натяжения между кристаллической модификацией и жидкой окисью, а также очень малое время, в течение которого должно произойти затвердевание частиц, ставят под сомнение возможность равновесного протекания процесса кристаллизации в сопле. Не исключено поэтому, что частицы окиси металла после достижения температуры плавления и при дальнейшем охлаждении находятся в жидком, переохлажденном состоянии.

Для расчета кинетики кристаллизации в настоящее время нет опубликованных данных. Предельный случай неравновесности, когда частицы окиси находятся в жидком переохлажденном состоянии, может быть рассчитан термодинамическими методами. Результаты расчетов дают ответ на вопрос о максимально возможном влиянии рассматриваемого процесса на удельный импульс.

Приближенную термодинамическую оценку неравновесности можно дать, исходя из следующего рассмотрения. Будем считать двухфазные продукты сгорания состоящими из двух подсистем: собственно продуктов сгорания с конденсатом в жидком состоянии и источника тепла.

В равновесном процессе, когда имеет место кристаллизация, тепло от источника подводится к продуктам сгорания при постоянной температуре, равной $T_{пл}$. Если кристаллизации нет, то тепло от источника к продуктам сгорания не подводится. В обоих случаях энтропия всей системы (продуктов сгорания и источника) остается постоянной. Однако в процессе с кристаллизацией энтропия собственно продуктов сгорания будет возрастать.

Рассмотрим отличие скорости истечения в этих двух случаях при расширении до заданного давления. Уравнение энергии при отсутствии кристаллизации можно записать так:

$$\frac{w_{a.нк}^2}{2} = i_{co} - (i_a + \delta i_a) - Q_{пл}, \quad (19.61)$$

где $w_{a.нк}$ — скорость истечения продуктов сгорания в неравновесном процессе без кристаллизации; i_{co} , i_a — соответственно энтальпия на входе в сопло и в выходном сечении его для течения с кристаллизацией; δi_a — изменение энтальпии в выходном сечении сопла по отношению к равновесному течению с кристаллизацией; $Q_{пл}$ — количество тепла на 1 кг рабочего вещества (смеси), выделяющееся при отвердевании.

При равновесном течении с кристаллизацией

$$i_{co} - i_a = \frac{w_a^2}{2}.$$

С учетом этого можно приближенно записать

$$\Delta w w_a = -\delta i_a - Q_{пл},$$

где

$$\Delta w = w_{a.нк} - w_a.$$

Количество теплоты, выделяющееся при отвердевании, равно

$$Q_{пл} = z \Delta i_{пл},$$

где $\Delta i_{пл}$ — теплота плавления 1 кг окисла.

Так как температура во время отвердевания постоянна, то изменение энтропии продуктов сгорания относительно равновесного течения с кристаллизацией равно

$$\delta s_{нк} = -\frac{z \Delta i_{пл}}{T_{пл}}.$$

Соответствующее изменение энтальпии в выходном сечении сопла при постоянном давлении p_a приближенно составит

$$\delta i_a = -\frac{z \Delta i_{пл} T_a}{T_{пл}},$$

где T_a — температура продуктов сгорания в выходном сечении сопла при равновесном процессе (полагается близкой к соответствующей температуре для течения без кристаллизации).

Окончательное выражение относительного изменения скорости истечения для процесса без кристаллизации имеет вид:

$$\frac{\Delta w}{w_a} = -\frac{z \Delta i_{пл} (1 - T_a / T_{пл})}{w_a^2}. \quad (19.62)$$

Из выражения (19.62) следует, что чем больше весовая доля конденсата в продуктах сгорания и чем ниже температура в выходном сечении сопла, тем больше влияние теплоты отвердевания на скорость истечения.

В таблице 19.4 приведено уменьшение скорости истечения в случае отсутствия кристаллизации для двух топлив на основе перхлората аммония с 7 и 15% алюминия, рассчитанное по формуле (19.62).

Уменьшение скорости истечения при отсутствии кристаллизации

% Al в топливе	T_a °K	z	w_a м/сек	Δw %
7	1740	0,13	2390	0,63
15	2050	0,28	2500	0,56

Как видно из таблицы, уменьшение скорости истечения составляет около 0,6%. При этом для топлива с 7% Al, несмотря на значительно меньшее содержание конденсата, чем для топлива с 15% алюминия, отсутствие кристаллизации приводит к более сильному уменьшению скорости истечения. Определяющую роль здесь играет то, что температура в выходном сечении сопла для первого топлива значительно ниже.

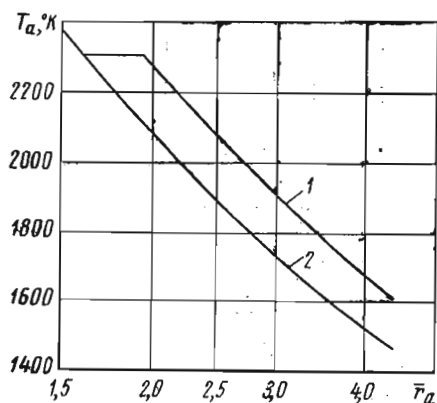
Приведенная выше приближенная оценка влияния кристаллизации на скорость истечения носит лишь качественный характер. Процесс расширения происходит при заданном значении относительной площади выходного сечения сопла. В случае отсутствия кристаллизации в сопле давление в его выходном сечении, как будет показано ниже, может значительно отличаться от давления, соответствующего равновесному расширению. Поэтому более правильным и точным является сравнение процессов с кристаллизацией и при ее отсутствии в сопле с заданной геометрической степенью расширения ($\bar{r}_a = \text{const}$), а не при условии постоянства давления на выходе. Кроме того, сравнение эффективности процессов расширения по скорости истечения может в некоторых случаях привести к неправильным выводам. Более правильно проводить сравнение по удельному импульсу в пустоте.

Для оценки относительной эффективности процесса расширения в сопле заданной формы при отсутствии кристаллизации были проведены специальные термодинамические расчеты упомянутых выше топлив с 7 и 15% алюминия. Термодинамические функции конденсированной фазы при переохлаждении ниже температуры плавления определялись из условия, что теплоемкость переохлажденной жидкости постоянна и равна теплоемкости при температуре плавления.

На фиг. 19.19 показано изменение температуры продуктов сгорания в сопле при равновесном течении при наличии и отсутствии кристаллизации для топлива с 15% Al. Как видно, после участка, где происходит кристаллизация, кривые практически идут эквидистантно. Температура продуктов сгорания в каком-либо сечении сопла за этим участком в случае неравновесного расширения примерно на 200°K ниже. Для других топлив характер кривых

аналогичен. При этом чем больше конденсата в продуктах сгорания, тем больше участок кристаллизации и тем значительно уменьше-

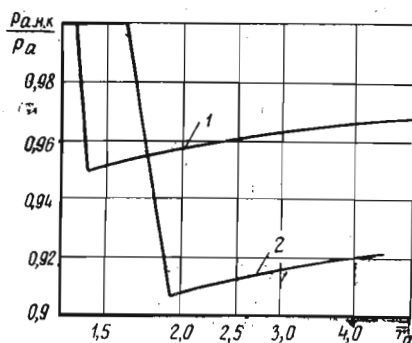
величине удельного импульса в пустоте процесс с кристаллизацией всегда имеет преимущества. Максимально возможные потери



Фиг. 19.19. Температура в сопле при расчете с учетом кристаллизации (1) и без учета ее (2)

ние температуры в выходном сечении сопла при отсутствии отвердевания.

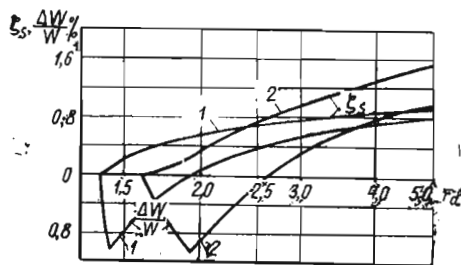
На фиг. 19.20 для топлив с 7 и 15% содержания Al показано отношение давления при течи в сопле без кристаллизации к давлению



Фиг. 19.20. Отношение давления в сопле при расчете без учета кристаллизации к равносному давлению; 1—7% Al; 2—15% Al в топливе

нию при равновесном расширении. На участке кристаллизации отношение давлений быстро падает, а затем начинает возрастать.

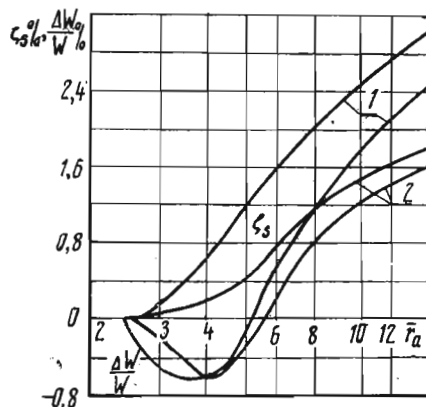
На фиг. 19.21 для тех же топлив показано уменьшение скорости истечения и удельного импульса в пустоте при отсутствии кристаллизации жидкой фазы в процентах от значений при равновесном расширении. Как и следовало ожидать, вначале поток в равновесном случае вследствие подвода теплоты кристаллизации ускоряется медленнее, чем в неравновесном. Однако в дальнейшем скорость его становится заметно больше скорости потока, в котором кристаллизация не происходит. По



Фиг. 19.21. Наибольшие изменения скорости истечения и удельного импульса в пустоте из-за отсутствия кристаллизации

удельного импульса из-за отсутствия кристаллизации, как показывают расчеты, достигают 1—1,5%.

Для топлив, содержащих большее количество металла, например для $N_2O_4 + (0,6 N_2H_4 + 0,4 Al)$ и $H_2O_2 + BeH_2$ величина потерь из-за отсутствия кристаллизации в сопле увеличивается. На фиг. 19.22 приведены результаты расчетов, согласно которым величина ζ_s может



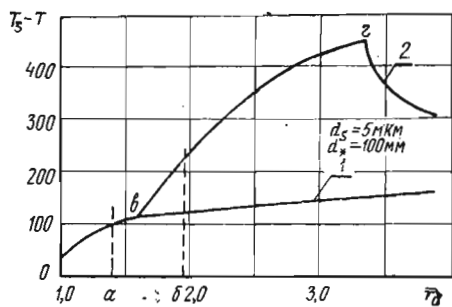
Фиг. 19.22. Наибольшие изменения скорости истечения и удельного импульса в пустоте вследствие отсутствия кристаллизации
1— $H_2O_2 + BeH_2$; 2— $N_2O_4 + (N_2H_4 + Al)$

достигать нескольких процентов при больших степенях расширения сопла. Относительно слабое увеличение потерь по сравнению с увеличением весовой доли конденсата для последних топлив объясняется увеличением температуры в камере сгорания.

Таким образом, максимальные потери удельного импульса в случае, когда теплота кристаллизации не переходит при расширении в кинетическую энергию, могут быть значительными.

При конечном значении коэффициента теплоотдачи для отвода тепла от частиц к газу необходим перепад температуры, следовательно, температура частиц всегда выше температуры газа. Поэтому выделение теплоты плавления имеет место при более низкой температуре, чем в равновесном случае, и, следовательно, является менее эффективным. Не исключено, что при определенных условиях лимитировать рассматриваемый процесс будет не скорость кристаллизации, а скорость отвода тепла от частиц.

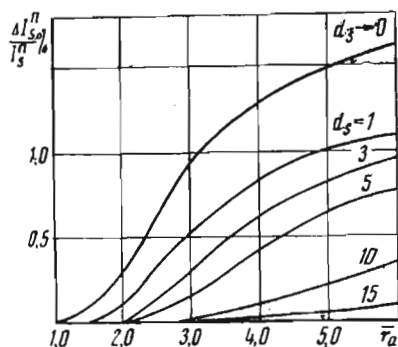
Для изучения роли процесса теплообмена по методике, изложенной в § 3 этой главы, были проведены расчеты неравновесных течений двухфазных продуктов сгорания смесового твердого топлива с 15% алюминия, $d_s = 5$ мкм в коническом сопле с полууглом раствора 15° и диаметром критического сечения 100 мм. Пример расчетной картины изменения разности температур частиц и газа вдоль сопла показан на фиг. 19.23. Кривая 1 соответствует не-



Фиг. 19.23. Разность температур газа и конденсата в сопле

равновесному течению при отсутствии кристаллизации, кривая 2 — при протекании кристаллизации с учетом конечной скорости отвода тепла, а б — участок, на котором происходит кристаллизация в равновесном случае. Во втором случае на участке сопла в—г разность температур резко возрастает, так как до окончания отвода теплоты отвердевания температура конденсата остается постоянной, равной температуре плавления, а температура газа продолжает понижаться. На этом участке происходит увеличенный, по сравнению с первым случаем, подвод тепла к газу, в результате чего возрастает удельный импульс в пустоте. Однако, так как участок в—г ниже по соплу, чем участок а—б, где происходит кристаллизация в равновесном случае, подводимое тепло преобразуется в работу расширения менее эффективно. При увеличении диаметра частиц конденсата участок в—г смещается к выходному сечению и прирост удельного импульса за счет выделения теплоты кристаллизации уменьшается.

Результаты расчетов указанного выше прироста удельного импульса в пустоте при различных размерах частиц конденсата приведены на фиг. 19.24. Для выбранного диаметра



Фиг. 19.24. Прирост удельного импульса в пустоте при кристаллизации

критического сечения заметная доля наибольшего прироста удельного импульса (кривая $d_s \rightarrow 0$) может быть реализована по условиям теплоотдачи от частиц лишь при диаметре их, меньшем 3—5 мкм. Но именно для мелких частиц более вероятна задержка процесса кристаллизации, что не учтено на кривых, представленных на фиг. 19.24.

Для частиц диаметром больше 10—15 мкм прирост в удельном импульсе по условиям отвода тепла пренебрежимо мал. Возможность переохлаждения жидкой окиси металла уменьшит и эту небольшую величину.

Как отмечалось выше, за выходными сечениями крупных сопел средний диаметр частиц конденсата достигает 10—15 мкм. В этих условиях, согласно приведенным выше материалам, представляется более правильным выполнять термодинамический расчет для металлосодержащих топлив без учета теплоты кристаллизации конденсата при расширении в сопле.

§ 7. НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ В СОПЛЕ

Если давление паров вещества в камере сгорания составляет заметную долю p_{co} и близко к давлению насыщенного пара этого вещества, то при течении в сопле содержание конденсированной фазы в продуктах сгорания будет значительно изменяться.

7.1. Уравнения, описывающие неравновесное двухфазное течение с конденсацией

Для описания неравновесного двухфазного течения с конденсацией рассмотренная выше система уравнений должна быть дополнена

уравнениями, учитывающими кинетику образования ядер конденсации и рост частиц (или их испарение) за счет конденсации на них пара. Вопросы течения при неравновесной конденсации рассматривались в ряде работ, например, в [102, 170, 394]. Однако в них не учитывались одновременно эффекты скоростного и температурного запаздывания частиц.

При рассмотрении уравнения движения при различных скоростях газа и частиц необходимо учесть влияние конденсации на взаимодействие фаз. Так, при конденсации пара на частицах присоединившаяся масса имеет скорость газа, большую, чем скорость частиц, и это должно увеличивать скорость конденсата. При испарении к газу подводится масса, имеющая скорость, меньшую скорости газа, что также должно учитываться в уравнении движения. Правда, в работе [900] указано, что отмеченные выше эффекты не должны фигурировать в уравнениях. Такой вывод сделан на основании равенства скорости частицы и газа в пограничном слое на поверхности капли, откуда молекулы попадают на каплю при конденсации. Испаряющиеся молекулы поступают в газовую фазу с внешней части пограничного слоя, где скорость равна скорости газа.

Этот подход может быть принят, если известны данные об изменении коэффициента сопротивления из-за «продувания» через пограничный слой на обтекаемой капле конденсирующихся или испаряющихся молекул. Ввиду отсутствия надежных данных для учета этого явления [625, 871, 977, 979] в настоящее время представляется более оправданным использование рассмотренных ранее в § 3 зависимостей для c_x при учете обмена массой введением соответствующих членов в уравнения частиц и газа.

Будем рассматривать газовую фазу, определенная доля которой может конденсироваться (пар), и полидисперсный конденсат, состоящий из частиц дискретных размеров d_i , на которых происходит конденсация пара или испарение. В случае испарения уравнение движения частицы (19.17) не изменяется. При конденсации к правой части должен быть добавлен член

$$\alpha_i = \frac{1}{z_i} \frac{dz_i}{dx} (\omega - \omega_i), \quad (19.63)$$

учитывающий изменение количества движения из-за присоединения массы с отличающейся скоростью.

Здесь $\frac{dz_i}{dx}$ — производная весовой доли i -ых частиц при конденсации. Вопрос определения этой величины рассматривается ниже.

В уравнение движения газа (19.19) должен быть добавлен член, учитывающий поступление испаряющейся массы:

$$k_4 = -\frac{1}{1-z} \sum_{i=1}^n \frac{dz_i}{dx} (\omega - \omega_i). \quad (19.64)$$

Знак $\sum'$ означает суммирование только по испаряющимся фракциям.

В уравнение изменения температуры частицы (19.12) должен быть добавлен член, учитывающий теплоту фазового перехода и энергию торможения присоединяющейся массы. Этот член аналогичен (19.43), учитывающему изменение температуры частицы при коагуляции. Выражение для него можно получить в следующем виде:

$$A_i = \frac{1}{c_s} [I_n(T_r) - I_i(T_i) - (\omega^2 - \omega\omega_i)] \frac{1}{z_i} \frac{dz_i}{dx}. \quad (19.65)$$

В процессе появления новых частиц (ядер конденсации) и их дальнейшего роста взаимодействие их с газом происходит сначала в свободно-молекулярном режиме с последующим возможным переходом к диффузионному. В этих условиях выражение для коэффициента теплообмена должно быть справедливо для обоих этих режимов, включая и переходную область. Соответствующая зависимость может быть получена с использованием подхода, рассмотренного в работе [954]. Однако, вследствие большой теплоты, выделяющейся при конденсации, согласно расчетам, температура частицы практически мгновенно устанавливается равной значению, при котором равновесное давление пара над каплей равно давлению перенасыщенного пара в потоке. На это указывается, например, и в работе [747]. Определение коэффициента сопротивления при этом не обязательно, так как из-за малых размеров частиц появляющейся фракции скорость их практически совпадает со скоростью газа.

Уравнение энергии при течении с конденсацией имеет тот же самый вид, что и в случае двухфазного потока с постоянным содержанием конденсированной фазы.

В наиболее общей форме его можно записать следующим образом:

$$i_r = (1 - z) \left(i + \frac{\omega^2}{2} \right) + \sum z_i \left(i_i + \frac{\omega_i^2}{2} \right). \quad (19.66)$$

Помимо изменений в основных уравнениях энергии и количества движения газа и частиц, необходимо общую систему уравнений дополнить соотношениями для изменения весовых долей частиц различных фракций и образования новых частиц в потоке.

Уравнение для производной весовой доли частиц i -ой фракции имеет вид

$$\frac{dz_i}{dx} = \frac{3z_i}{d_i} \frac{d(d_i)}{dx}. \quad (19.67)$$

Уравнение для производной весовой доли частиц в газе за счет образования новых частиц имеет вид

$$\frac{dz_i}{dx} = \frac{N\pi}{6} a_{кр}^3 p_s \frac{1-z}{\rho w}, \quad (19.68)$$

где N — количество частиц, образующихся в единице объема в единицу времени.

В процессе образования ядер и последующего роста зародышей конденсированной фазы образуется непрерывный спектр размеров частиц. Поэтому в общем случае необходимо было бы записать уравнение для изменения функции распределения частиц по размерам. Однако, как показывают теоретические и экспериментальные исследования, процесс образования ядер происходит на небольшом участке сопла, имеет место скачок конденсации, и спектр образующихся частиц весьма узок. По расчетам, отличие максимального и минимального размеров не превышает 0,1 мкм. При последующем конденсационном росте частиц эта разница сохраняется. Поэтому для расчета влияния неравновесности процесса образования конденсата на удельный импульс можно рассматривать весь конденсат, появившийся в скачке конденсации, как одну фракцию. При этом определяется рост частиц только первоначально образовавшейся фракции, а их количество по мере интегрирования на участке образования ядер корректируется в соответствии с весом появляющихся зародышей. Последнее приводит к некоторому завышению потерь удельного импульса за счет несколько меньшей скорости изменения содержания конденсата в продуктах сгорания по сравнению с действительной.

Итак, для теоретического описания процессов течения продуктов сгорания в сопле необходимо иметь соотношения для расчета скорости образования ядер $\frac{dz_i}{dx}$ и роста частиц за счет конденсации в потоке $\frac{dm_i}{dx}$.

7.2 Образование ядер конденсации

В настоящее время известно значительное количество работ, касающихся вопросов кинетики конденсации. Подробный обзор исследований и анализ различных явлений, связанных с конденсацией, сделан в работах [456, 809]. Обзор отечественных и зарубежных работ по конденсации в соплах дан В. А. Ильинским во вступительной статье к книге [141].

Различают два случая образования ядер конденсации: гетерогенное и гомогенное.

При гетерогенной конденсации пар конденсируется на инородных частицах или ионах. Само по себе наличие таких частиц не являет-

ся еще достаточным условием для конденсации. Необходимы еще совершенно определенная структура и размеры ядер, а также целый ряд других факторов, которые трудно определить точно [102]. Гетерогенная конденсация при достаточном количестве ядер является более быстрым процессом по сравнению с гомогенной. В этом случае процесс конденсации может быть близок к термодинамически равновесному [102]. Однако обычно для течений в соплах вследствие малого времени пребывания пара требуется весьма большое количество частиц, чтобы процесс гетерогенной конденсации был определяющим.

Под ядром гомогенной конденсации понимают наименьшую устойчивую в термодинамическом смысле группу молекул пара, способную к дальнейшему росту. Ядро может содержать от нескольких молекул до сотен. Количественные экспериментальные данные по скорости образования ядер в паровой фазе весьма ограничены. Большинство из них получено в камере Вильсона с парами воды и различных органических веществ. Часть данных получена в сверхзвуковых аэродинамических трубах. Данных по образованию ядер конденсации в соплах двигателей не имеется.

Для описания процессов образования ядер разработан ряд теорий. Общая их характеристика дана в обзорной работе [617]. В некоторых теориях используются методы статистической и квантовой механики, являющиеся перспективными при рассмотрении конденсации. Однако ввиду значительной сложности и недостаточной разработанности эти методы не нашли практического применения. В настоящее время для расчета различных процессов находят наибольшее использование классическая жидкокапельная теория. Она дает хорошее согласование с данным по критическому перенасыщению, полученными для паров воды и ряда органических веществ в камере Вильсона [524].

Классическая жидкокапельная теория была развита работами Фаркаша, Беккера и Деринга, Фольмера, Зельдовича, Френкеля [687]. Эта теория основана на следующих основных положениях.

1. При равновесном состоянии пара возможны различного рода флуктуации, приводящие к появлению скоплений частиц. Предполагается, что рост или испарение зародыша осуществляется при постоянной температуре за счет присоединения или отделения одной молекулы. Процесс конденсации в этом случае может быть описан группой химических реакций вида:



где $p_{s,(g-1)}$, $p_{s,g}$ — зародыши конденсированной фазы, состоящие соответственно из $(g-1)$ и g молекул; p — молекула пара.

2. Термодинамический потенциал жидкой фазы равен сумме термодинамического потенциала для сплошной среды и поверхностной энергии образования зародыша, которая выражается через поверхностное натяжение для плоской пленки

$$\Phi = \varphi_s g + b g^{\frac{2}{3}},$$

где φ_s — химический потенциал сплошной массы жидкости на одну молекулу; g — число молекул в зародыше,

$$b = 4\pi\sigma \left(\frac{3m_s}{4\pi\rho_s} \right)^{\frac{2}{3}},$$

m_s — масса молекулы.

3. Зародыши, достигшие размера больше критического, удаляются из системы, а взамен их добавляется соответствующее количество молекул пара.

4. Соотношения между скоростью испарения и конденсации зародышей остаются одинаковыми как для равновесных, так и для неравновесных состояний системы пар—зародыши.

При условии, что изменение соответствующих функций при конденсации можно считать непрерывным, что справедливо для больших зародышей, основное кинетическое уравнение процесса образования ядер имеет следующий вид [450]:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial g} \left(D \frac{\partial f}{\partial g} \right) + \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial g} \left(D f \frac{\partial \Phi}{\partial g} \right), \quad (19.70)$$

где f — функция плотности распределения зародышей по размерам,

$$D = \alpha \cdot s_g \cdot \beta,$$

α — коэффициент конденсации,

s_g — поверхность зародыша,

β — поток молекул пара на единицу поверхности в единицу времени.

7.3. Установившееся образование ядер конденсации

Для стационарного распределения зародышей различными авторами были получены несколько отличные выражения для скорости процесса образования ядер [524]. Все они являются приближенными и имеют одинаковую точность.

Соотношение для расчета скорости образования ядер при установившемся процессе, данное Я. И. Френкелем [450] с использованием приближенного решения уравнения (19.70), может быть записано в виде:

$$N = \alpha \frac{k^{\frac{3}{2}}}{\rho_s} \left(\frac{p_n}{T} \right)^2 s^2 \sqrt{\frac{\sigma \mu_n}{R_0} \frac{2}{\pi}} \exp \left(-\frac{\pi d_{кр}^2 \sigma}{3kT} \right), \quad (19.71)$$

где p_n — давление насыщения пара, s — перенасыщение, μ_n — молекулярный вес пара, k — постоянная Больцмана, R_0 — универсальная газовая постоянная, ρ_s — плотность вещества частицы, $d_{кр}$ — диаметр критического зародыша (ядра), α — коэффициент конденсации.

Размер критического зародыша определяется из формулы Томсона

$$d_{кр} = \frac{4\sigma \mu_n}{\rho_s R_0 T \ln s}. \quad (19.72)$$

В формулу для расчета скорости образования ядер входит коэффициент конденсации α , определяющий долю молекул пара, которые, ударившись о поверхность зародыша, остаются на ней. Экспериментальные данные по коэффициентам конденсации для зародышей в настоящее время неизвестны. Из имеющихся экспериментальных данных для макроскопических капель следует, что в зависимости от природы жидкости и условий процесса α может изменяться в широких пределах, например, для дибутилфталата $\alpha = 0,6-1,0$, для воды $0,1-0,04$. Как показывают исследования, коэффициент конденсации снижается при наличии примесей. В связи с этим некоторые исследователи высказывают предположение, что для чистых поверхностей α близок к 1,0 [32]. Обычно в расчетах скорости образования ядер α принимают равным единице.

Формула (19.72) получена для сплошной среды в предположении о постоянном поверхностном натяжении. Очевидно, что для зародышей, состоящих из нескольких молекул, понятие о поверхностном натяжении может быть использовано лишь как некоторое приближение. Однако из-за отсутствия необходимых данных по энергии образования зародышей приходится его использовать и для образований из двух частиц. Толман термодинамическими методами получил выражение для поверхностного натяжения капли в зависимости от ее размера:

$$\frac{\sigma_r}{\sigma_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{l}{d}},$$

где δ — постоянная, равная 0,25—0,6 радиуса молекулы в жидкой фазе,

d — диаметр зародыша.

Учет зависимости σ от размера зародыша по этой формуле приводит к увеличению скорости образования ядер.

Ряд исследователей, изучая данные по энергии связи атомов в различных веществах, пришли к выводу, что энергия связи на одну молекулу остается почти постоянной вплоть до

некоторого числа молекул, а затем возрастает, приближаясь к энергии образования макроскопических капель. В этом случае размер критического зародыша оказывается большим, а скорость образования ядер меньшей, чем по обычной макроскопической теории [394]. Разрешение возникающих противоречий будет, очевидно, возможно после того, как удастся точно вычислить или измерить энергию образования зародышей.

В классической жидкокапельной теории предполагается, что зародыши конденсированной фазы являются неподвижными. Однако малые капли аналогичны очень большим молекулам и, следовательно, совершают броуновское движение. Как указывается в [102], Курт получил выражение для диаметра критического зародыша с учетом его вращательного и поступательного движений. Оно имеет вид:

$$d_{кр} = \frac{2\sigma\mu}{\rho_s R_0 T \left(\ln s + \frac{4}{g} \right)}. \quad (19.73)$$

По этой формуле размер капли получается меньшим, чем по обычной теории, особенно при небольших g .

Лоте и Паунд [834] получили выражение для установившейся скорости образования ядер при учете активации поступательных и вращательных степеней свободы зародышей. Оно дает значительно более высокое значение для скорости образования ядер, чем рассчитанное по формуле (19.71). По подсчетам Лоте и Паунда, отличие для паров воды при $T=300^\circ \text{K}$ составляет 10^{17} . Появляющееся расхождение теории с экспериментом удовлетворительно объяснить не удается. Для выяснения причин Федер, Рассел и др. [681] в тех же предпосылках рассмотрели неизо термическое образование ядер. Полученные ими значения скорости образования ядер ниже, чем по изотермической теории Лоте и Паунда, однако они остаются значительно более высокими, чем наблюдаемые экспериментально.

Необходимость учета энергии вращательного и поступательного движения зародышей неоднократно обсуждалась в последние годы. Баханов, Буйков, Дерягин [48], Башкирова [49] высказались за право мерность феноменологической теории Гиббса — Фольмера — Френкеля. Однако окончательное решение вопроса о применимости той или иной теории остается открытым. Что касается практических расчетов, то в настоящее время, по-видимому, наиболее оправданно пользоваться данными классической теории.

7.4. Неустановившееся образование ядер конденсации

Расчет скорости образования ядер по соотношению (19.71) допустим в том случае, если время установления процесса значительно меньше времени пребывания пара в сопле. Экспериментальные исследования течения паров воды в соплах различных размеров и конфигураций указывают, что с увеличением градиента падения температуры в сопле наблюдаемое перенасыщение увеличивается [102, 170]. Это свидетельствует о нестационарности процесса образования ядер.

Ряд авторов в рамках классической жидкокапельной теории рассмотрели неравновесное образование ядер конденсации. Кантровиц [785] для оценки времени запаздывания начала конденсации пренебрег в уравнении (19.70) вторым членом и получил сравнительно простое выражение для скорости образования ядер в функции от времени. Формула Кантровица при $\alpha=1$ и условии равенства температур газа и зародышей может быть записана в виде:

$$N = \left(\frac{A}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ - \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{4\pi\sigma}{\rho_{ns} (\ln s)^{2\tau}} \right\}, \quad (19.74)$$

где A — некоторая постоянная,
 m — масса молекулы пара.

Пробстейн, Коллинз получили такую же формулу для скорости образования ядер, но с другим значением постоянной A . Все три автора оценивали время запаздывания, принимая значение экспоненциального множителя равным единице. Неустановившееся образование ядер в тех же рамках, что и предыдущие авторы, исследовал Вакешима. Его время запаздывания получилось в 8π раз меньше [620].

Наиболее точно время запаздывания процесса образования ядер может быть определено при численном решении уравнений (19.68). Такую задачу решали различные авторы. В частности, Куртни [618, 619] применительно к парам воды решал систему из 100 и 200 уравнений и получил время запаздывания порядка 1 мсек, что с погрешностью до 100% согласуется с оценкой по Кантровицу.

Время запаздывания по Кантровицу [785]

$$\tau_{зап} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{2\pi\mu n}{R_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{4\pi\sigma}{\rho_{ns} (\ln s)^2}. \quad (19.75)$$

Как следует из (19.75), время запаздывания в очень сильной степени зависит от коэффициента конденсации.

7.5. Рост капель

Рост или испарение капель в газообразной среде в общем случае зависит от целого ряда процессов, таких как диффузия, адсорбция, десорбция, реакции на поверхности частиц и др. Можно полагать, что для условий в соплах рост мелких конденсированных частиц в основном определяется процессом переноса молекул пара к их поверхности. Для частиц, размер которых значительно больше средней длины пути молекул пара, рост в основном происходит за счет диффузионных процессов.

Вопросы конденсационного роста частиц специально исследованы в работах [452, 620, 954].

Стационарный диффузионный рост частиц при условии пренебрежения разницы между температурой на поверхности частицы и температурой газа в потоке (для мелких капель эта разница невелика) может быть рассчитан по формуле Максвелла

$$\left(\frac{dr}{d\tau}\right)_0 = \frac{D\mu_n}{r\rho_s R_0 T} (p - p_0), \quad (19.76)$$

где p , p_0 — давление пара в потоке и у поверхности частицы.

Как показано в работе [452], для рассматриваемых задач нестационарностью процесса роста частиц можно пренебречь.

В формулу (19.76) должен быть внесен ряд поправок.

Вблизи поверхности растущей частицы существует так называемое стефановское течение — гидродинамический поток газа, направленный к частице и вызванный тем, что для сохранения постоянного суммарного давления наряду с градиентом парциального давления пара должен иметь место равный и противоположно направленный градиент парциального давления остальных компонентов среды. При небольшой концентрации пара в смеси формула скорости роста имеет вид [452]:

$$\frac{dr}{d\tau} = \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_0 \left(1 + \frac{p + p_0}{p_{см}}\right), \quad (19.77)$$

где $p_{см}$ — суммарное давление в смеси.

При значениях r , близких к длине пути свободного пробега молекул газа, необходимо вводить поправку на скачок концентрации у поверхности капли. Формула для вычисления такой поправки дана в работе [452] и обычно называется формулой Фукса:

$$\frac{dr}{d\tau} = \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_0 \frac{1}{\frac{r}{r+bl} + \sqrt{\frac{2\pi\mu_n}{R_0 T} \frac{D}{r\alpha}}}, \quad (19.78)$$

где l — длина пути свободного пробега молекул газа, b — постоянный коэффициент, α — коэффициент конденсации.

Длина пути свободного пробега вычисляется по формуле

$$l = \frac{2\eta}{\rho_{см} \sqrt{\frac{8\mu_{см}}{\pi R_0 T}}}. \quad (19.79)$$

Значение коэффициента b по данным различных авторов лежит в пределах 0,5–10 [452]. Для расчетов обычно принимают $b = 1,0$.

Приведенные выше формулы были получены в предположении, что частицы покоятся по отношению к среде. Для расчета скорости массообмена в условиях обдува частицы используются критериальные зависимости для числа Шервуда

$$Sh = \frac{\dot{m}}{2\pi r D (\rho_0 - \rho)},$$

где $\dot{m}$ — фактическая скорость массообмена.

Число Шервуда определяется критериальной зависимостью

$$Sh = 2 + Fs Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}},$$

где Fs — число Фреслинга для массообмена, Re — число Рейнольдса, $Sc = \frac{\nu}{D}$ — число Шмидта, ν — коэффициент кинематической вязкости.

Выражение для числа Fs , полученное на основе обработки имеющегося экспериментального материала по массообмену для сферических частиц, приведено в работах [691, 692]. Для практических расчетов число Фреслинга можно приближенно принять постоянным и равным 0,575.

Для диффузионного режима роста изменение размера капли с учетом поправки на обдув газовым потоком определяется соотношением

$$\frac{dr}{d\tau} = \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_0 (1 + 0,287 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}}). \quad (19.80)$$

В случае, если размер частицы соизмерим с длиной пути свободного пробега молекул газа, используя тот же подход, что и в работе [452], для скорости роста частицы в условиях обдува ее потоком можно получить следующее выражение:

$$\frac{dr}{d\tau} = \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_0 \frac{1}{\frac{2r}{Sh - bl \left(1 - \frac{2}{Sh}\right)} + \sqrt{\frac{\mu_n 2\pi}{R_0 T} \frac{D}{r\alpha}}}. \quad (19.81)$$

7.6. Некоторые результаты расчетов

Как было показано ранее, степень неравномерности протекания процесса конденсации в принципе может сильно влиять на реальный удельный импульс. Предельные значения по-

терь удельного импульса для таких топлив, как $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$ и $\text{F}_2 + \text{H}_2 + \text{Li}$ при высоких степенях расширения составляют 5—9%.

В настоящее время какие-либо данные по влиянию кинетики конденсации паров LiF и B_5O_3 на энергетические характеристики отсутствуют. В работе Куртни [620] указывается, что для топливных систем на основе $\text{B}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Li}-\text{H}-\text{F}$ при определенных условиях время пребывания продуктов сгорания в сопле может оказаться соизмеримым с временем установления процесса образования ядер, а в некоторых случаях конденсация будет отсутствовать вообще.

Авторы провели теоретическое исследование течения в сопле продуктов сгорания топлива $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$ с учетом кинетики конденсации. Расчеты неравновесного течения проводились обратным методом с заданным распределением давления вдоль оси сопла, соответствующим равновесному в исследуемом сопле.

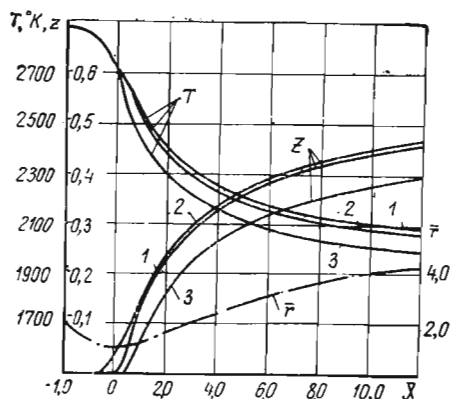
Состав газовой фазы соответствовал условиям химического равновесия. При этом в продуктах сгорания учитывались следующие компоненты: H_2 , OH , H_2O , BO , BO_2 , B_2O_3 , B_2O_2 , HBO , HBO_2 , H_3BO_3 , O , H , B .

Параметры на входе в сопло определялись по данным равновесного термодинамического расчета. При наличии конденсата в камере сгорания все частицы разделялись по размерам на n фракций, максимальное количество которых не могло превышать 20. При образовании ядер формирование отдельных фракций частиц производилось по следующему алгоритму. Принималось, что новая фракция появляется тогда, когда частицы 1-ой фракции, имеющие наименьшие размеры, вырастают до некоторого размера d_0 . Все выпадающие из газа ядра конденсации переводились в первую фракцию. Значение d_0 было задано равным 400 Å. Скоростное запаздывание определялось только для частиц, диаметр которых был больше 0,5 мкм. При расчете температуры частиц для коэффициента теплоотдачи использовалась зависимость (19.26) с поправкой на разреженность, полученной на основе того же подхода, что и в [954]. Учитывалось протекание броуновской [451] и скоростной коагуляции.

В процессе вычислений определялись контур сопла, изменение скорости, температуры и размера частиц каждой фракции и скорости, температуры и состава газовой фазы продуктов сгорания. После расчета параметров неравновесного течения в полученном контуре сопла определялись параметры равновесного потока.

Ниже приводятся некоторые результаты расчетов топлива $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{B}_5\text{H}_9$ при соотношении компонентов, обеспечивающем максимум

термодинамического удельного импульса. С учетом того, что с повышением давления в камере сгорания предельные потери удельного импульса за счет кинетики конденсации увеличиваются, значение $p_{\text{со}}$ было принято равным 12 МН/м². На фиг. 19,25 показано изме-



Фиг. 19.25. Изменение температуры и весовой доли конденсата при равновесном и неравновесном протекании конденсации в сопле
1 — равновесное; 2 — неравновесное, $\alpha = 1,0$;
3 — неравновесное, $\alpha = 0,001$

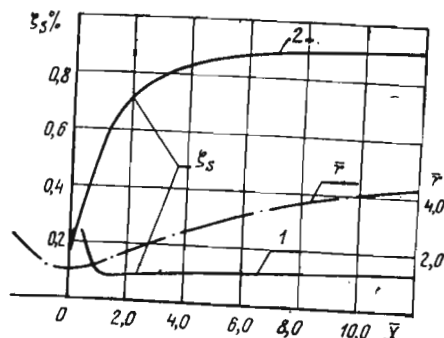
нение некоторых параметров продуктов сгорания при равновесном течении в сопле для различных значений коэффициента конденсации.

Как видно из этого рисунка, параметры течения при $\alpha = 1,0$ весьма близки к равновесным. Начало резкого возрастания скорости образования ядер и, соответственно, появления заметного количества частиц B_2O_3 происходит при перенасыщении $s = 1,7$. Процесс образования ядер завершается на очень небольшом участке сопла и протекает практически скачкообразно. Перенасыщение паров B_2O_3 резко падает после начала конденсации, и дальнейшее увеличение содержания конденсата в продуктах сгорания определяется ростом образовавшихся ядер конденсации. Частицы в сопле вырастают до ~0,1 мкм.

Течение при существенном отличии коэффициента конденсации от 1,0 значительно больше отступает от равновесного и имеет ряд особенностей. Снижение α до 0,001 незначительно сказывается на смещении точки начала конденсации. Однако уменьшение роста частиц приводит к тому, что перенасыщение в сопле после начала конденсации продолжает возрастать от 1,7 до максимального значения, равного 3, с последующим медленным убыванием. При таких условиях образование новых ядер происходит вплоть до выходного сечения сопла. Максимальный размер, до которого вырастают частицы B_2O_3 , составляет 0,05 мкм. Расчеты показали, что температура частиц B_2O_3 в обо-

их случаях имела значение, при котором давление насыщенного пара над частицей равно давлению пара в потоке.

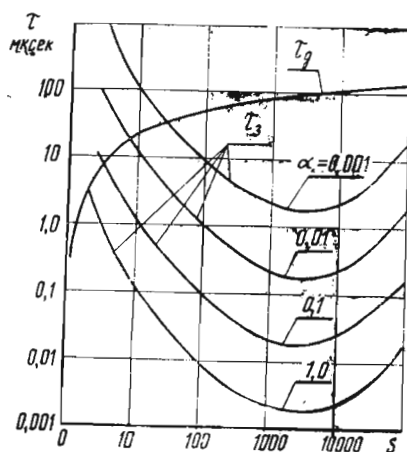
На фиг. 19.26 показано изменение потерь удельного импульса по соплу. Как видно из этого рисунка, потери удельного импульса за счет кинетики конденсации даже при очень



Фиг. 19.26. Изменение потерь удельного импульса в пустоте вдоль сопла при различных значениях α
1 — $\alpha=1,0$; 2 — $\alpha=0,001$

небольшом значении коэффициента конденсации для сопла с $f_a=20$ не превышают 1%.

Приведенные выше результаты получены при условии, что скорость образования ядер мгновенно устанавливается в соответствии с возникающим перенасыщением в сопле. На фиг. 19.27 показано изменение времени запаздывания начала конденсации в зависимости от предельного перенасыщения в сопле при различных значениях коэффициента конденсации. При построении этих зависимостей использована формула (19.75). На том же рисунке нанесена кривая, показывающая время достижения в сопле данного перенасыщения при отсутствии конденсации. За начало отсчета принято сечение, в котором $s=1,0$. Сопоставление этой кривой с кривыми времени запаздывания показывает, что при $\alpha=1,0$ процесс образования ядер для рассмотренного



Фиг. 19.27. Время достижения (τ_g) данного перенасыщения и время установления равновесной скорости образования ядер (τ_3) при этом перенасыщении

сопла ($d_* = 100$ мм) можно считать установившимся. При значительном отличии α от единицы время установления значительно увеличивается, что приводит к возрастанию перенасыщения, соответствующего началу конденсации. При коэффициенте конденсации $\alpha=0,001$ начальное перенасыщение возрастает до ~ 100 . Тем не менее можно ожидать, что и в этом случае потери удельного импульса будут значительно ниже предельных. Как показывают приведенные в начале главы термодинамические расчеты для случая с перенасыщением, потери удельного импульса для топлива $H_2O_2 + B_5H_9$ при перенасыщении, равном 100, не превышают 1%. При перенасыщении $s=10$ они находятся на уровне 0,2%. Тот факт, что по расчету неравновесного течения при $\alpha=0,001$ потери удельного импульса составляют 0,8% при перенасыщении не более 3, объясняется допущением о равенстве температур газа и частиц при термодинамическом расчете.

Глава XX

ДРУГИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМ

В главе рассмотрены методы определения потерь удельного импульса, а также изменения величины комплекса β вследствие неоднородного распределения компонентов топлива, неполного горения и неадиабатного протекания процессов.

§ 1. ОЦЕНКА ПОТЕРЬ УДЕЛЬНОГО ИМПУЛЬСА ВСЛЕДСТВИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ СОСТАВА И ПАРАМЕТРОВ

При определении состава и параметров идеальных систем продуктов сгорания предполагалось однородное распределение компонентов топлива по поперечному сечению камер

и сопла. В реальных условиях распределение компонентов топлива является неоднородным. Эта неоднородность обычно определяется особенностями устройства системы смесеобразования и может носить случайный характер, либо создаваться преднамеренно. Наиболее распространенный случай специально организованной неоднородности распределения компонентов топлива — создание низкотемпературной области вблизи стенок конструкции. Состав и свойства продуктов сгорания в такой пристеночной зоне обычно существенно отличаются от их значений в ядре течения.

Причиной случайных отклонений состава и свойств продуктов сгорания может быть разброс характеристик смесительных элементов и неоднородность состава топлива.

Определим основные термодинамические характеристики неоднородного потока, состоящего из i продуктов сгорания топлив различного химического состава (например, вследствие разных $\alpha_{окi}$) с относительными расходами g_i . Дополнительно к ранее принятым допущениям (см. главу III) будем считать, что продукты сгорания различных топлив изолированы друг от друга, а давление постоянно по поперечному сечению тракта. Теоретические характеристики продуктов сгорания всех i топлив (I_{si}^n , β_i , n_i , f_i и др.) известны по результатам термодинамического расчета.

Уравнение неразрывности для продуктов сгорания i -го топлива

$$G_i = \rho_i w_i F_i$$

может быть записано так:

$$G_i = \frac{\rho_i F_i M_i a_i}{R_i T_i}, \quad (20.1)$$

где M_i — число Маха.

Используем приближенные формулы для скорости звука a_i и комплекса β_i в виде

$$a_i^2 = n_i R_i T_i, \\ \beta_i = \frac{\sqrt{n_i (R_c T_{co})_i}}{n_i \left(\frac{2}{n_i + 1} \right)^{\frac{1}{2(n_i - 1)}}},$$

а также известные газодинамические соотношения

$$\left(\frac{\rho_{co}}{\rho} \right)_i = \left(1 + \frac{n_i - 1}{2} M_i^2 \right)^{\frac{n_i}{n_i - 1}} = \epsilon, \\ \left(\frac{T_{co}}{T} \right)_i = 1 + \frac{n_i - 1}{2} M_i^2.$$

Подставляя их в формулу (20.1), определим площадь F_i :

$$F_i = \frac{G_i \beta_i \left(\frac{2}{n_i + 1} \right)^{\frac{n_i + 1}{2(n_i - 1)}} e^{\frac{n_i + 1}{2n_i}}}{\rho_{co} \left[\frac{2}{n_i - 1} \left(e^{\frac{n_i - 1}{n_i}} - 1 \right) \right]^{1/2}}.$$

Удельную площадь любого сечения сопла можно выразить следующим образом:

$$f = \frac{\Sigma F_i}{G} = \Sigma \frac{g_i \beta_i}{\rho_{co}} \frac{\left(\frac{2}{n_i + 1} \right)^{\frac{n_i + 1}{2(n_i - 1)}} e^{\frac{n_i + 1}{2n_i}}}{\frac{2}{n_i - 1} \left(e^{\frac{n_i - 1}{n_i}} - 1 \right)^{1/2}}. \quad (20.2)$$

Критическому сечению сопла соответствует условие $f = f_{min}$, то есть

$$\frac{df}{d\epsilon} = 0,$$

отсюда можно найти значение критического перепада давлений ϵ_* . Подставляя величину ϵ_* в выражение (20.2), найдем удельную площадь критического сечения f_* и расходный комплекс β :

$$\beta = \rho_{co} f_*. \quad (20.3)$$

В критическом сечении сопла число M_i для каждого из потоков близко к единице, то есть

$$\delta_i = M_i^2 - 1 \ll 1.$$

Если предположить при этом, что значения среднего показателя изэнтропии n_i также близки между собой, то подстановкой выражения для δ_i в (20.2) можно получить следующее выражение для комплекса β :

$$\beta = \Sigma g_i \beta_i + c \{ \delta_i^2, \xi_{ij}^2 \} + \dots,$$

где

$$\xi_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i - 1} \ll 1,$$

$c \{ \delta_i^2, \xi_{ij}^2 \}$ — величина, зависящая в основном от δ_i^2, ξ_{ij}^2 .

Пренебрегая членами, содержащими квадраты и более высокие степени величин δ_i, ξ_{ij} , получаем окончательно

$$\beta = \Sigma g_i \beta_i. \quad (20.4)$$

В качестве примера в таблице 20.1 приведены результаты расчета комплекса β с помощью формул (20.2), (20.3) и (20.4). Варианты 1 и 2 соответствуют указанному во втором и третьем столбцах таблицы 20.1 распределению $\alpha_{окi}$ и g_i для топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $p_{co} = 10 \text{ МН/м}^2$, вариант 3 соответствует случаю, когда применяется топливо $N_2O_4 + N_2H_4$ в ядре потока и N_2H_4 в пристеночном слое при давлении в камере сгорания 1 МН/м^2 [1092]. Как видно из таблицы 20.1, точный расчет β по формулам (20.2),

(20.3) и приближенный по формуле (20.4) дают практически совпадающие результаты.

Для определения удельного импульса в пустоте в случае неоднородного потока при давлении на выходе из сопла p_a воспользуемся известной формулой

$$I_s^n = \frac{1}{G} (\Sigma G_i w_i + p_a \Sigma F_i). \quad (20.5)$$

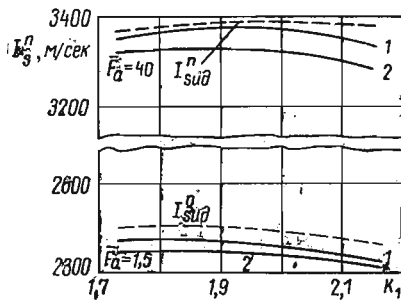
Подставляя значение F_i в формулу (20.5), получаем

$$I_s^n = \Sigma g_i w_i + p_a \Sigma g_i f_i = \Sigma g_i (w_i + p_a f_i)$$

или

$$I_s^n = \Sigma g_i I_{si}^n. \quad (20.6)$$

Влияние неоднородного распределения компонентов топлива $N_2O_4 + (\text{аэрозин} - 50)$ на удельный импульс показано на фиг. 20.1. В



Фиг. 20.1. Влияние неоднородного распределения компонентов топлива на удельный импульс

качестве исходных данных взято приведенное в таблице 20.2 распределение k_i по поперечному сечению камеры [1045].

Как видно из графика, неоднородное распределение компонентов топлива в рассма-

Таблица 20.1

Сравнительная оценка приближенной формулы для β

Вариант	$\alpha_{ок}$	g_i	β_i	n_i	ε_i	ε_*	$\beta_{точн.}$	$\beta_{прибл.}$
1	0,3	0,091	1492	1,289	1,819	1,749	1721,8	1721,5
	0,7	0,193	1771	1,171	1,758			
	0,9	0,218	1746	1,138	1,733			
	1,0	0,270	1718	1,135	1,732			
	0,8	0,148	1767	1,148	1,741			
	0,5	0,081	1704	1,238	1,799			
2	0,4	0,086	1624	1,271	1,820	1,747	1728,3	1728,1
	0,8	0,354	1767	1,148	1,741			
	1,1	0,334	1687	1,135	1,732			
	0,7	0,161	1771	1,171	1,758			
	0,6	0,065	1751	1,203	1,780			
3	0,0	0,114	1323	1,370	—	1,793	1755,9	1756,0
	1,1	0,886	1811	1,230	—			

Примеры распределения компонентов топлива

Вариант 1	g_i	0,0333 0,2647 0,1453 0,2770 0,4133 0,1364					
	$\delta k_i, \%$	—100 —15 10 30 15 12,5					
Вариант 2	g_i	0,0233 0,2500 0,1477 0,2870 0,1453 0,1467					
	$\delta k_i, \%$	—100 0 5 15 10 7					

триваемом случае уменьшает удельный импульс по сравнению с однородным потоком. Величина потерь меняется как в зависимости от k_i , так и от относительной площади выходного сечения сопла.

В общем случае удельный импульс неоднородного потока всегда меньше удельного импульса однородного потока при среднем k_i , если зависимость $I_s^n(k_i)$ направлена вогнутостью вниз во всем диапазоне k_i . Выравнивание полей k_i , сопровождающее реальное течение, уменьшает влияние неоднородности потока.

Таким образом, изложенная приближенная методика позволяет определить все основные характеристики продуктов сгорания для неоднородного потока: величины β , f_* , I_s^n . Удельная площадь выходного сечения сопла может быть найдена по формуле

$$f_a = \frac{F_a}{G} = \frac{\Sigma F_{ai}}{G} = \frac{\Sigma G_i f_{ai}}{G} = \Sigma g_i f_{ai}. \quad (20.7)$$

Величины f_* , β , I_s^n , f_a позволяют определить некоторое условное значение среднего показателя изэнтропии расширения n для неоднородного потока. Оно может быть найдено решением уравнения

$$\frac{I_s^n}{\beta} = \sqrt{\frac{2(n+1)}{n}} A(n) z(\lambda_a) \quad (20.8)$$

при известном значении газодинамической функции $q(\lambda) = f_*/f_a$.

Среднее значение n может быть использовано для оценочных расчетов контура сопла и параметров неоднородного потока в промежуточных сечениях сопла.

§ 2. Оценка потерь удельного импульса вследствие неполного горения

Для оценки влияния неполного горения на величину удельного импульса I_s^n предлагается ряд моделей. Любая из них требует при-

вращения тех или иных экспериментальных данных.

Классический метод определения полноты сгорания основан на сопоставлении экспериментального (β) и теоретического ($\beta_{ид}$) значений комплекса β . Коэффициент полноты сгорания

$$\varphi_T = \mu_c \frac{\beta}{\beta_{ид}} = \mu_c \varphi_\beta$$

совместно с коэффициентом сопла φ_c используется затем для оценки потерь удельного импульса. Такой метод оценки влияния неполного горения обычно предполагает, что характеристики сопла, совершенство которых оценивается коэффициентом φ_c , не зависят от характеристик камеры сгорания. Однако это в действительности не выполняется (см. главу XVI).

Взаимосвязь между параметрами камеры сгорания и сопла может быть установлена, если расчет характеристик сопла (в том числе и потерь удельного импульса) производится с учетом ожидаемого изменения параметров на входе в сопло, в частности, вследствие неполного горения. Предлагаемые в последнее время методы оценки влияния неполного горения на удельный импульс используют этот принцип. Основой этих методов является определение тем или иным путем характеристик продуктов сгорания на входе в сопло с учетом неполного горения. Ниже рассмотрены некоторые применяемые расчетные методы [496, 497, 913, 918, 1045].

1. Предполагается, что вследствие неполного горения температура на входе в сопло (или энтальпия торможения) ниже определяемой термодинамическим расчетом; состав и свойства продуктов сгорания соответствуют равновесным значениям при этих условиях. Уменьшение температуры T_{co} (или энтальпии торможения) определяют с помощью коэффициента η_c , который обычно задается:

$$\eta_c = \frac{T_{co} - T_T}{(T_{co} - T_T)_{ид}}, \quad (20.9)$$

$$\eta_c = \frac{i_{co} - \Delta H_{п.с.}^0}{(i_T - \Delta H_{п.с.}^0)_{ид}}, \quad (20.10)$$

где T_T — температура компонентов топлива, $\Delta H_{п.с.}^0$ — теплота образования продуктов сгорания.

Оценка полноты сгорания по формуле (20.10) рекомендуется в ряде работ, например [913, 1045]; в частности, такой метод используется группой ICRPG [918].

Изменение температуры T_{co} вследствие неполного сгорания можно однозначно связать с изменением энтальпии смеси, что позволяет воспользоваться формулами экстраполяции.

Однако вместо коэффициента η_c более удобным является использование величины φ_β .

Запишем изменение величин β и I_s^n вследствие неполного сгорания в виде

$$\ln \beta = \ln \beta_{ид} + \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial i} \right)_{p_{co}} \Delta i, \quad (20.11)$$

$$\ln I_s^n = \ln I_{снд}^n + \left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial i} \right)_{p_{co}, \epsilon} \Delta i. \quad (20.12)$$

Подставляя величину Δi из формулы (20.11) в выражение (20.12), получим:

$$\ln \varphi_{гор} = \ln (1 - \zeta_{гор}) = \frac{\left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial i} \right)_{p_{co}, \epsilon}}{\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial i} \right)_{p_{co}}} \ln \varphi_\beta, \quad (20.13)$$

где частные производные определяются по формулам таблиц 11.1 и 11.2:

$$B_2 = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial i} \right)_{p_{co}} = \frac{(\alpha_p T)_*}{c_{p*} T_{co}} - \frac{T_{co} - T_*}{T_{co} a_*^2},$$

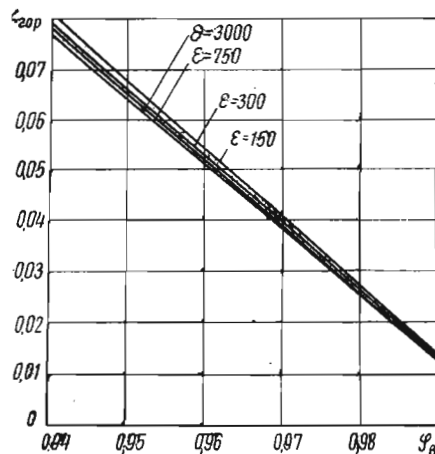
$$C_2 = \left(\frac{\partial \ln I_s^n}{\partial i} \right)_{p_{co}, \epsilon} = \frac{1}{I_{снд}^n} \left\{ \frac{1}{w} \left(1 - \frac{T_a}{T_{co}} \right) + p_a f_a \times \right. \\ \left. \times \left[\left(\frac{T_a}{T_{co}} - 1 \right) \frac{1}{w^2} + \frac{(\alpha_p T)_a}{c_{pa} T_{co}} \right] \right\},$$

$$\varphi_{гор} = I_s^n / I_{снд}^n, \quad \varphi_\beta = \beta / \beta_{ид}.$$

Величины коэффициентов B_2 , C_2 приводятся в таблицах Справочника. Удобный для расчетов вариант формулы (20.13) записывается в следующем виде:

$$\zeta_{гор} = 1 - \varphi_\beta^{C_2/B_2}. \quad (20.14)$$

В качестве примера на графике фиг. 20.2 построена зависимость $\zeta_{гор} = f(\varphi_\beta)$ для топлива $N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$ при $p_{co} = 15 \text{ МН/м}^2$, $\alpha_{ок} = 0,8$ и различных значениях степени расширения ϵ .



Фиг. 20.2. Зависимость коэффициента потерь удельного импульса от ϵ

Как видно, величина $\zeta_{гор}$ заметно изменяется в зависимости от ϵ .

2. Предполагается, что некоторое количество топлива (или одного из компонентов) не участвует в химических реакциях и, следовательно, не находится в химическом равновесии с остальными продуктами сгорания. Обычно не реагирующее топливо с весовой долей g_T считается инертной составляющей в смеси, однако может быть учтено и взаимодействие этой составляющей со смесью по тому или иному механизму [496].

Весовая доля несгоревшего топлива g_T определяется с помощью задаваемого коэффициента η_c

$$\eta_c = 1 - g_T. \quad (20.15)$$

Расчет удельного импульса в пустоте для такой модели неполного горения аналогичен расчету «сложного» топлива, состоящего из двух топлив: первого (основного) с весовой долей $1 - g_T$, и второго — с весовой долей g_T .

С физической точки зрения такая модель расчета правдоподобна, но требует знания механизма неполного горения. Даже для простейшего по составу топлива такого, как $O_2 + H_2$, возможны различные варианты выбора этого механизма в зависимости от коэффициента избытка окислителя $\alpha_{ок}$.

3. В работе [497] предложено определение коэффициента η_c , основанное на оценке преобразования химической энергии в другие виды в процессе сгорания.

Для условий на входе в сопло уравнение закона сохранения энергии может быть записано в следующем виде:

$$Q + \sum (H_T^0 - H_0^0 + \Delta H^0 f) g_q + \frac{w_c^2}{2} = \Delta H^0 f_T + (H_T^0 - H_0^0)_T + \frac{w_k^2}{2}. \quad (20.16)$$

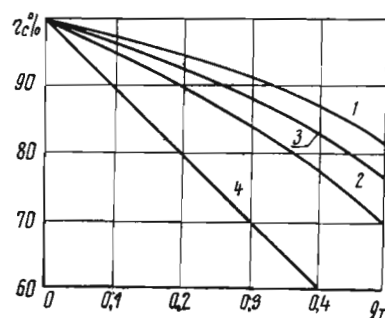
где $\Delta H^0 f$ — стандартная теплота образования, g_q — весовая доля индивидуального вещества q , Q — тепло, отведенное в стенки камеры сгорания, индекс «Т» относится к топливу.

Коэффициент η_c на основании [497] определяется следующим образом

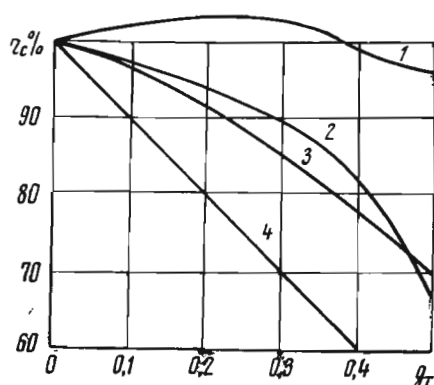
$$\eta_c = \frac{\Delta H^0 f_T - \sum g_q \Delta H^0 f_q}{\Delta H^0 f_T - (\sum g_q \Delta H^0 f_q)_{нд}}. \quad (20.17)$$

Если величина η_c задана и термодинамическим расчетом определена сумма $(\sum g_q \Delta H^0 f_q)_{нд}$, то по формуле (20.17) можно найти значение суммы $\sum g_q \Delta H^0 f_q$. Используя ту или иную модель неполного горения, можно определить температуру и состав на входе в сопло и, следовательно, величину $\sum g_q \Delta H^0 f_q$. Последняя должна совпадать со значением, найденным по формуле (20.17).

В качестве примера [497] на фиг. 20.3 (топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,7$, $p_{co} = 5,4$ МН/м²) и фиг. 20.4 (топливо $O_2 + \text{керосин}$, $\alpha_{ок} \approx 0,7$



Фиг. 20.3. Зависимость коэффициента η_c от весовой доли несгоревшего горючего: 1 — расчет η_c по формуле (20.9); 2 — по формуле (20.10); 3 — по формуле (20.17); 4 — по формуле (20.15)



Фиг. 20.4. Зависимость коэффициента η_c от весовой доли несгоревшего горючего; обозначения те же, что и на фиг. 20.3

$p_{co} = 7,3$ МН/м²) показано изменение определяемой различным образом величины η_c в зависимости от весовой доли несгоревшего горючего g_T .

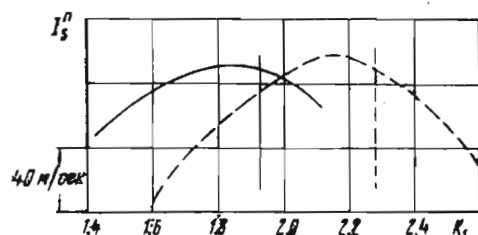
Как видно, значение η_c может существенно изменяться при изменении модели расчета. Обычно величина η_c находится экспериментально на основе расчетной зависимости между $\Delta I_{сгор}^n$ и η_c для данной модели неполного горения. Значение $\Delta I_{сгор}^n$ определяется в этом случае как разность между суммарными потерями импульса (экспериментальная величина) и всеми потерями импульса (расчетная величина), кроме потерь вследствие неполного горения. Экспериментальные значения η_c , определенные при различных условиях, могут служить обоснованием той или иной модели расчета.

Рассмотренные выше методы оценки влияния неполного горения основаны на термоди-

химических соотношениях и не учитывают реальных кинетических явлений в камере сгорания. Действительный процесс горения, как известно, представляет собой комплекс взаимосвязанных явлений: распыливание и смешение компонентов топлива, их испарение, смешение паров, собственно химические реакции горения. Несмотря на это, иногда представляется возможным выделить основной процесс, который является лимитирующим в процессе горения. Однако даже в этом случае теоретическое исследование является весьма сложным, а получаемые расчетные результаты позволяют выявить лишь качественные закономерности.

В качестве примера такого подхода можно назвать работы [46, 281, 812, 919]. Модель расчета в этих работах основана на выборе процесса испарения в качестве лимитирующего фактора при горении, что может быть реальным для ряда схем ЖРД.

Представляет интерес сопоставить зависимость удельного импульса в пустоте от весового коэффициента соотношения компонентов топлива k_1 с учетом всех потерь и их взаимного влияния. Качественный вид зависимости $I_s^* = f(k_1)$ для топлива $F_2 + N_2H_4$ при $p_{co} \approx 0,7 \text{ МН/м}^2$ приведен на фиг. 20.5 [812].



Фиг. 20.5. Зависимость удельного импульса в пустоте от k_1 для различных моделей неполного горения

Сплошными линиями обозначены зависимости, полученные на основе учета кинетики испарения, пунктирными — на основе имитации неполного горения уменьшением энтальпии. Как видно, величина оптимального значения k_1 существенно изменяется в зависимости от принятой модели расчета неполного горения. При учете кинетики испарения изменяется и соотношение компонентов топлива на входе в сопло (вертикальные линии: сплошная — значение k_1 у форсуночной головки, пунктирная — величина k_1 на входе в сопло).

§ 3. Оценка потерь удельного импульса вследствие неадиабатности процессов

При работе двигателя неизбежен контакт продуктов сгорания с элементами конструкции камеры. Тепло, отбираемое от продуктов сго-

рания, либо отводится в окружающую среду, либо передается охлаждающим компонентам топлива и возвращается в камеру. Таким образом, в реальных условиях процессы в камере протекают неадиабатно.

Как известно, процессы тепло- и массопереноса являются взаимосвязанными. Как было показано в главе XVIII, потери импульса на трение определяются значением фактора теплообмена $\bar{T}_w$. Уменьшение $\bar{T}_w$, как это видно из формул (18.23), (18.26), ведет к увеличению толщины потери импульса, и, следовательно, потере на трение. Таким образом, интенсификация процессов теплообмена приводит к увеличению потерь на трение.

В ряде случаев для предварительных расчетов представляет интерес оценка влияния только неадиабатности на удельный импульс. Это позволяет приближенно определить и потери импульса на трение. Метод такой оценки представлен ниже.

3.1. Определение потерь удельного импульса термодинамическим методом

Задачу определения изменения величины I_s^* вследствие теплоотвода в окружающую среду можно приближенно решить, используя интегральные характеристики потока [17, 18]. Отводимое от камеры тепло Q_{Σ} часто является суммой двух слагаемых: тепла Q_k , отводимого на участке камеры сгорания, и тепла Q , отводимого на участке сопла.

Влияние отвода тепла в камере сгорания при независимом охлаждении можно оценить по экстраполяционным формулам (см. главу XI). Полагая в этих формулах $\Delta i = -Q_k$ и учитывая табличные обозначения производных, получаем:

$$\zeta_{Q_k} = \frac{\Delta I_s^*}{I_{s\text{ид}}^*} = -C_2 Q_k, \quad (20.18)$$

где

$$C_2 = \left(\frac{\partial \ln I_s^*}{\partial i} \right)_{p_{co}, e},$$

$I_{s\text{ид}}^*$ — удельный импульс в условиях адиабатности.

Как видно, при прочих равных условиях потери удельного импульса пропорциональны количеству отведенного тепла Q_k .

При регенеративном охлаждении величина $\zeta_{Q_k} = 0$.

Определим потери удельного импульса вследствие неадиабатности процесса расширения. При выводе соотношений для определения величины ζ_Q целесообразно выделить слу-

чаи независимого и регенеративного охлаждения.

а) Независимое охлаждение.

Часть тепла потока продуктов сгорания отбирается в окружающую среду посредством охладителя или без него. Изменение энтальпии продуктов сгорания в процессе расширения с теплоотводом составит

$$\Delta i_Q = i_{co} - (i_a + \delta i_a) - Q = \Delta i - \delta i_a - Q. \quad (20.19)$$

Здесь i_{co} , i_a — значения энтальпии в соответствующих сечениях камеры при адиабатном процессе расширения, δi_a — изменение энтальпии на выходе из сопла, обусловленное отводом тепла Q .

Вычислить δi_a и Q можно из соотношений

$$\left. \begin{aligned} \delta i_a &= -T_a \int_{T_{co}}^{T_a} \frac{dQ}{T}, \\ Q &= \int_{T_{co}}^{T_a} dQ \end{aligned} \right\} \quad (20.20)$$

(знак «минус» соответствует отводу тепла от рабочего тела).

Изменение удельного импульса за счет теплоотвода в сопле (коэффициент потерь импульса) при этом составит:

$$\zeta_{Q,n} = \frac{I_{s_{ил}}^n - I_s^n}{I_{s_{ил}}^n}. \quad (20.21)$$

После элементарных преобразований с точностью до величины второго порядка малости по отношению к $\zeta_{Q,n}$ получим

$$\zeta_{Q,n} = \frac{1}{(I_{s_{ил}}^n)^2} (\delta i_a + Q). \quad (20.22)$$

б) Регенеративное охлаждение.

Отобранное от рабочего тела тепло Q возвращается в камеру при температуре T_{co} .

Изменение удельного импульса за счет регенерации тепла

$$\zeta_p = -\frac{\delta i_{co}}{(I_{s_{ил}}^n)^2} \left(1 - \frac{T_a}{T_{co}}\right). \quad (20.23)$$

Значение δi_{co} определяется количеством тепла, подведенного к компоненту при его движении вдоль охлаждающего тракта сопла:

$$\delta i_{co} = \int_{T_{co}}^{T_a} dQ. \quad (20.24)$$

Таким образом, суммарное изменение удельного импульса за счет теплообмена в сопле составляет

$$\zeta_Q = \zeta_{Q,n} + \zeta_p. \quad (20.25)$$

Для независимого охлаждения $\zeta_p = 0$ и $\zeta_Q = \zeta_{Q,n}$.

Для определения ζ_Q по формулам (20.22) и (20.25) необходимо знать величины определенных интегралов $\int dQ/T$ и $\int dQ$. С достаточной степенью точности можно вычислить указанные интегралы и в том случае, когда распределение удельных тепловых потоков q и температуры T по тракту конкретного сопла неизвестно. Удобно в качестве независимой переменной в этом случае принять относительную площадь проходного сечения $\bar{F} = F/F_*$. Тогда

$$\delta i_{co} = Q = \int_{T_{co}}^{T_a} dQ = \frac{\beta}{\rho_{co}} \int_{\bar{F}_c}^{\bar{F}_a} \frac{q}{\sin \theta} d\bar{F}, \quad (20.26)$$

$$\delta i_a = -T_a \int_{T_{co}}^{T_a} \frac{dQ}{T} = -\frac{\beta}{\rho_{co}} \int_{\bar{F}_c}^{\bar{F}_a} \frac{q}{T \sin \theta} d\bar{F}, \quad (20.27)$$

где θ — угол наклона стенки сопла к оси камеры.

Расчеты показывают, что с допустимой для вычисления ζ_Q погрешностью величины q и T можно представить в виде простых функций от $\bar{F}$:

для условий на входе в сопло и дозвуковой части сопла:

$$q \approx 1,1 q_* \bar{F}^{-0,9}, \quad (20.28)$$

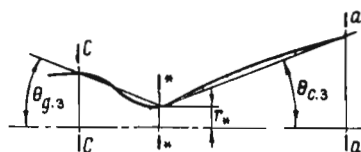
$$T = T_{co} \left[\frac{2}{n+1} + \frac{\bar{F}^2 - 1}{\bar{F}^2} \left(\frac{n-1}{n+1} \right) \right], \quad (20.29)$$

для сверхзвуковой части сопла ($1 \leq \bar{F} < 400$):

$$q \approx 1,1 q_* \bar{F}^{-0,9}, \quad (20.30)$$

$$T \approx \frac{2}{n+1} T_{co} \bar{F}^{(1-n)}. \quad (20.31)$$

При вычислениях удобно профиль сопла считать коническим со средними углами $\theta_{a,z}$ и $\theta_{c,z}$ (см. фиг. 20.6). Ошибка в вычислении ζ_Q



Фиг. 20.6. Аппроксимация контура сопла

при этом может быть уменьшена введением коэффициента B : для профилированных сопел $B \approx 1,2$, для конических $B = 1$.

Теперь вычисление определенных интегралов становится элементарным:

$$\int_{T_{co}}^{T_a} \frac{dQ}{T} \approx 0,55B \frac{q_* \beta}{p_{co} T_{co}} \left[\frac{\ln \frac{2}{n+1} - \ln \bar{F}_c^2}{\sin \theta_{a.s.}} + \frac{n+1}{n-1} \frac{\bar{F}_a^{n-0,9} - 1}{\sin \theta_{c.s.}} \right], \quad (20.32)$$

$$\int_{T_{co}}^{T_a} dQ = 1,1 B \frac{q_* \beta}{p_{co}} \left[\frac{1 - \bar{F}_c^{0,1}}{\sin \theta_{a.s.}} + \frac{\bar{F}_a^{0,1} - 1}{\sin \theta_{c.s.}} \right]. \quad (20.33)$$

Примечание: при вычислении первого из интегралов использовалось допущение

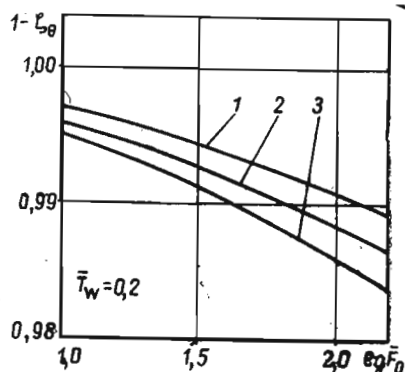
$$\int_{\bar{F}_c}^1 \frac{\bar{F}^{1,1}}{a + b\bar{F}^2} d\bar{F} \approx \int_{\bar{F}_c}^1 \frac{\bar{F}}{a + b\bar{F}^2} d\bar{F}.$$

Величина q_* вычисляется как сумма удельных конвективных и лучистых тепловых потоков в критическом сечении. При вычислениях по формуле (20.32) можно использовать q_* некоторого прототипа и, если необходимо, воспользоваться соотношениями для пересчета конвективных тепловых потоков [198, 199].

Некоторые результаты сравнительных вычислений приведены в таблице 20.3. Расчет

мулы при приближенном вычислении значения ζ_Q .

На фиг. 20.7 для топлива O_2 + керосин, $p_{co} = 6 \text{ МН/м}^2$, $\alpha_{ок} = 0,9$ показано изменение



Фиг. 20.7. Зависимость величины $(1 - \zeta_Q)$ от относительной площади и среднего угла $\theta_{c.s.}$
($1 - \theta_{c.s.} = 17,5^\circ$, $2 - \theta_{c.s.} = 11,5^\circ$, $3 - \theta_{c.s.} = 8,5^\circ$)

($1 - \zeta_Q$) в зависимости от относительной площади сопла и от среднего угла наклона сверх-

Таблица 20.3

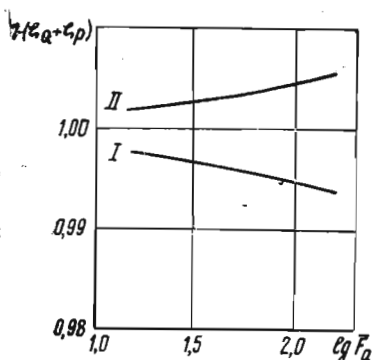
Сравнительные расчеты величин ζ_Q, ζ_p

Топливо	$\bar{F}_a$	k_1	p_{co}	n	$1 - \zeta_Q$		$1 - \zeta_{Q.н} - \zeta_p$	
					a	b	a	b
O_2 + керосин	17	1,5	6	1,11	0,9972	0,9976	1,0021	1,0020
$N_2O_4 + (CH_3)_2NNH_2$	17	0,85	6	1,12	0,9974	0,9977	1,0019	1,0018
$O_2 + H_2$	17	2,25	6	1,14	0,9956	0,9964	1,0026	1,0022
$F_2 + H_2$	17	3,0	6	1,17	0,9960	0,9967	1,0029	1,0023
O_2 + керосин	350	1,5	4	1,11	0,9869	0,9858	1,0054	1,0063

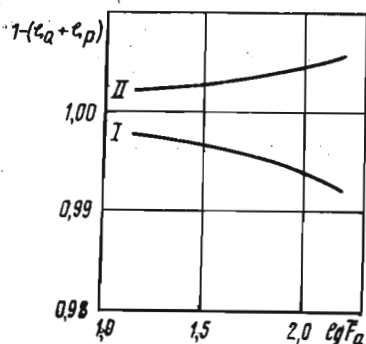
выполнен при $\bar{T}_w = 0,4$, что соответствует пристеночному слою с заданным соотношением компонентов k_1 . При определении значений $(1 - \zeta_Q)$, помещенных в столбцах «а», определенные интегралы в формулах (20.26) — (20.27) вычислялись численным интегрированием по длине сопла. В столбцах «б» помещены значения $(1 - \zeta_Q)$, полученные с использованием приближенных формул (20.32), (20.33). Как видно, соответствие достаточно хорошее. Это дает основание использовать последние фор-

звуковой части профиля сопла. Величина $\theta_{c.s.}$ определяет длину сверхзвуковой части сопла, то есть поверхность соприкосновения газа со стенкой.

Фиг. 20.8 и 20.9 иллюстрируют изменение комплекса величин $[1 - (\zeta_Q + \zeta_p)]$ в зависимости от относительной площади для топливных пар керосин—кислород и водород—кислород при $\bar{T}_w \approx 0,4$.



Фиг. 20.8. Зависимость величины $(1 - \zeta_Q - \zeta_P)$ от относительной площади, топливо $O_2 + \text{керосин}$, $\bar{T}_w = 0,4$, $k_1 = 1,5$ кг ок/кг гор (I—независимое, II—регенеративное охлаждение)



Фиг. 20.9. Зависимость величины $(1 - \zeta_Q - \zeta_P)$ от относительной площади, топливо $O_2 + H_2$, $\bar{T}_w = 0,4$, $k_1 = 2,25$ кг ок/кг гор (I—независимое, II—регенеративное охлаждение)

3.2. Определение потерь импульса по результатам расчета пограничного слоя

Вычислениями установлено, что отношение толщин потери импульса для турбулентного пограничного слоя при любых двух значениях фактора теплообмена $\bar{T}_{w,1}$ и $\bar{T}_{w,2}$ с достаточной точностью может быть представлено в виде

$$\frac{\delta_{a1}^{**}}{\delta_{a2}^{**}} \approx \left(\frac{\bar{T}_{w2}}{\bar{T}_{w1}} \right)^{0,58} \quad (20.34)$$

В соответствии с этим отношение коэффициента потерь импульса на трение составит

$$\frac{\tau_{тр1}}{\tau_{тр2}} = \left(\frac{\bar{T}_{w2}}{\bar{T}_{w1}} \right)^{0,58} \quad (20.35)$$

Для вычислений можно принять

$$\bar{T}_w = \frac{\bar{T}_{wc} + \bar{T}_{wa}}{2} \quad (20.36)$$

Здесь $\bar{T}_w$ — среднее по длине сопла значение фактора теплообмена.

Если положить $\bar{T}_w = 0,9$, то потери на трение, как это видно из формул главы XVIII, будут определены как потери при отсутствии теплообмена. Введем для их обозначения верхний индекс «0». Тогда

$$\zeta_{тр}^0 = 1,064 \zeta_{тр} \bar{T}_w^{0,58} \quad (20.37)$$

При значениях $\bar{T}_w < 0,9$ вследствие увеличения плотности потока и изменения теплофизических свойств газа в пограничном слое увеличивается коэффициент трения. Это ведет к возникновению дополнительных по сравнению с $\zeta_{тр}^0$ потерь, которые можно учесть с помощью отношения локальных коэффициентов трения [278]:

$$\psi = \frac{c_{f_i}}{c_{f_0}} \quad (20.38)$$

где c_{f_i} — локальный коэффициент трения при изотермическом безградиентном течении.

При условии подобия профилей скоростей и температур (т. е. при значениях критерия Прандтля $Pr = 1$) величина ψ может быть определена по формуле, справедливой для сверхзвукового течения

$$\psi = \frac{1}{\psi^* - 1} \left[\arcsin \frac{2(\psi^* - 1) + \Delta\psi}{B} - \arcsin \frac{\Delta\psi}{B} \right]^2 \quad (20.39)$$

где

$$B = \sqrt{4(\psi^* - 1)(\psi^* + \Delta\psi) + \Delta\psi^2} \quad (20.40)$$

Здесь $\psi^* = 1 + r \frac{k-1}{2} M^2$ — кинетический температурный фактор, $\psi = \bar{T}_w / \bar{T}$ — температурный фактор, $\Delta\psi = \psi - \psi^*$.

При обтекании теплоизолированной стенки $\Delta\psi = 0$. В этом случае

$$\psi^0 = \frac{1}{\psi^* - 1} \left(\arcsin \sqrt{\frac{\psi^* - 1}{\psi^*}} \right)^2 \quad (20.41)$$

а отношение ψ / ψ^0 определяет увеличение локального коэффициента трения в сопле по сравнению с коэффициентом трения потока, ускоряющегося около теплоизолированной стенки. При вычислении отношения средних по длине сопла коэффициентов трения воспользуемся средними значениями ψ^* :

$$\left. \begin{aligned} \psi^* &= \frac{\psi_c^* + \psi_a^*}{2} \\ \psi &= \frac{\psi_c + \psi_a}{2} \end{aligned} \right\} \quad (20.42)$$

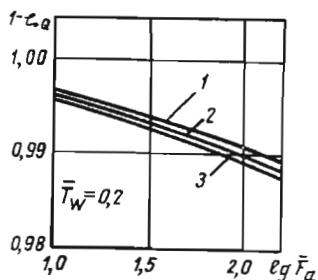
Теперь дополнительные потери на трение, связанные с увеличением коэффициента трения, определяются следующим образом:

$$\Delta \zeta_{\text{тр}} = \zeta_{\text{тр}}^0 [(\psi/\psi^0)_{\text{ср}} - 1]. \quad (20.43)$$

Из общей величины потерь удельного импульса на трение, которые определены по формуле (18.22), можно условно выделить ту их часть, которая соответствует теплоотводу в окружающую среду:

$$\zeta_Q = \zeta_{\text{тр}} - (\zeta_{\text{тр}}^0 + \Delta \zeta_{\text{тр}}) = \zeta_{\text{тр}} \left[1 - 1,064 \bar{T}_w^{0,58} \left(\frac{\psi}{\psi^0} \right)_{\text{ср}} \right]. \quad (20.44)$$

На фиг. 20.10 показана зависимость $(1 - \zeta_Q) = \varphi(\bar{F}_a)$ для различных топливных компози-



Фиг. 20.10. Зависимость величины $(1 - \zeta_Q)$ от относительной площади при $\bar{T}_w = 0,2$; 1—топливо $F_2 + H_2$, $k_1 = 17$ кг ок/кг гор; 2— $O_2 + \text{керосин}$, $k_1 = 3,37$; 3— $O_2 + H_2$, $k_1 = 7,14$

ций, полученная вычислениями по формуле (20.44) при $\bar{T}_w = 0,2$.

Отметим, что если величина ζ_Q известна, то потери на трение могут быть определены по формуле

$$\zeta_{\text{тр}} = \frac{\zeta_Q}{1 - 1,064 \bar{T}_w^{0,58} \left(\frac{\psi}{\psi^0} \right)_{\text{ср}}}. \quad (20.45)$$

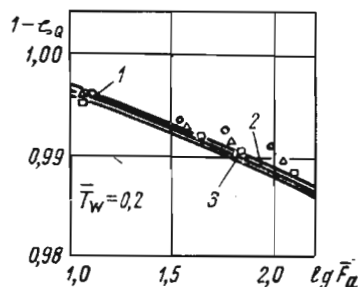
Значение величины ζ_Q , как было показано выше, определяется на базе простых термоди-

намических соотношений. Поэтому формула (20.45) иногда может быть весьма полезной.

В том случае, когда используется внутреннее охлаждение стенок камеры, значения $\bar{T}_w$ и T должны вычисляться с учетом особенностей, присущих пристеночному слою газа.

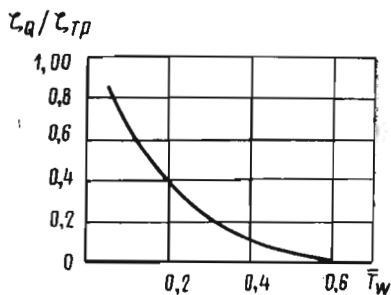
Сопоставление результатов вычислений ζ_Q по формулам (20.25) и (20.44) приведено на фиг. 20.11. Как видно, соответствие вполне удовлетворительное.

На фиг. 20.12 показано изменение величины ζ_Q по отношению к потерям на трение и теплообмен в зависимости от фактора теплообмена $\bar{T}_w$.



Фиг. 20.11. Сопоставление расчетных величин ζ_Q :

сплошные линии—расчет по формуле (20.25); $\circ$, Δ , $\square$ —по формуле (20.44); $\circ$, 1—топливо $F_2 + H_2$; Δ , 2— $O_2 + \text{керосин}$; $\square$, 3— $O_2 + H_2$.



Фиг. 20.12. Зависимость потерь удельного импульса на неадиабатность от фактора теплообмена

ПРИЛОЖЕНИЯ

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств газообразных веществ

№№	Вещество	A _s	A _j	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
1	O	45168916+2	58008607+5	53537423+4	-41244632+3	24619247+3	-86140481+2	17415382+2	-18288189+1	77299666-1
2	O ⁺	43030808+6	37347366+2	49728917+4	-51784401+1	15502188+1	79919986-0	-62716951-0	13412240-0	-81254168-2
3	O ⁻	44246553+2	28733687+5	52760736+4	-31771633+3	18064313+3	-59118720-2	11073941+2	-11013797+1	45040930-1
4	O ₂	54316387+2	-18264370+4	55812917+4	27100305+4	-15584076+4	44029836+3	-82509917+2	82107246+1	-33683477-0
5	O ₂ ⁺	55792918+2	27821529+6	62181557+4	15091639+4	-43536928+3	74193146+2	-50447645+1	-87737272-1	21739047-1
6	O ₂ ⁻	61072814+2	31565367+5	64778529+4	71407131+4	-38961958+4	12440313+4	-22943849+3	22587955+2	-91743573-0
7	H	33340205+2	50632635+5	49733569+4	-70529569+1	46424756+1	-16298902+1	31233272-0	-50786771-1	12198069-2
8	H ⁺	32036062+2	36569464+6	49732914+4	-69261560+1	45340548+1	-15829302+1	30157701-0	-29544309-1	11628033-2
9	H ⁻	32037678+2	31982634+5	49733605+4	-70600685+1	46486687+1	-16326162+1	31296594-0	-30860813-1	12232402-2
10	H ₂	40782816+2	-21194816+4	74762362+4	-11330154+4	10700343+4	-37527906+3	69808944+2	-67118939+1	26221123-0
11	OH	53560373+2	71857819+4	75140699+4	-11936487+4	12254837+4	-46628298+3	92951841+2	-95273706+1	39463884-0
12	OH ⁺	51744884+2	31277956+6	66853956+4	-85030086+2	65920997+3	-30647490+3	67267342+2	-72797883+1	31163839-0
13	OH ⁻	50463513+2	-34277112+5	74200709+4	-10600732+4	97828958+3	34443035+3	63701369+2	61085491+1	23964412-0
14	HO ₂	60155086+2	26308012+4	66871329+4	41497747+4	-16340398+4	42715969+3	-69682045+2	63542490+1	-24584606-0
15	H ₂ O	53627700+2	-60008456+5	73697266+4	50414536+3	10037690+4	-48174652+3	10247379+3	-10692381+2	44473991-0
16	H ₂ O ₂	61660453+2	-35319529+5	78454116+4	62432954+4	-25178813+4	68976132+3	-11858729+3	11360433+2	-45893540-0
17	H ₂ ⁺	33412462+2	50638647+5	49730597+4	-60611203+1	35762748+1	-11613727+1	21429946-0	-21241412-1	88382288-3
18	D	35469853+2	51530384+5	49694789+4	-90644413-0	13197752-0	68392990-1	-27839446-1	35657287-2	-14916841-3
19	D ₂	42116246+2	-19115157+4	64138324+4	48915183+3	16717218+3	-98209152+2	22445865+2	-25872999+1	12210678-0
20	H ⁺ D	43867651+2	-20259133+4	74248052+4	-11492503+4	12128137+4	-44942794+3	84753344+2	-79444289+1	29015965-0
21	OD	53660071+2	68194658+4	68693974+4	-16715423+3	75475634+3	-36270131+3	81889855+2	-91106224+1	40235753-0
22	D ₂ O	53276419+2	-61607765+5	62456541+4	29356512+4	-31691918+3	-10591420+3	42886759+2	-56257281+1	26587583-0
23	H ⁺ DO	54761483+2	-60740415+5	67903670+4	17628725+4	34088556+3	-29627490+3	74042386+2	83783595+1	36815647-0
24	D ₂ O ₂	62722650+2	-37425853+5	77403566+4	76810137+4	-34550261+4	97889774+3	-16758159+3	15742895+2	-62082771-0
25	H ⁺ DO ₂	63503459+2	-36296980+5	78479185+4	71335960+4	-31424559+4	90442119+3	-15963298+3	15514810+2	-63203452-0
26	T	36673454+2	51926384+5	49694795+4	-90774242-0	13307806-0	67921955-1	-27731557-1	35531083-2	-14857486-3
27	T ₂	44002843+2	-19185475+4	63819702+4	55921217+3	31376529+3	-21025671+3	52104928+2	-59933079+1	26510181-0
28	H ⁺ T	44541616+2	-18872886+4	72119540+4	-84445515+3	10664689+4	-42143898+3	85263592+2	-87590416+1	36127936-0
29	DT	44883789+2	-19322471+4	66030797+4	15096226+3	52926028+3	-26625068+3	59721620+2	-65010048+1	27800127-0
30	OT	53230209+2	67110926+4	62879172+4	97198291+3	26956857+2	-79562090+2	24827165+2	-30859562+1	4306985-0
31	T ₂ O	53102201+2	-62302310+5	56449851+4	45961000+4	-14411956+4	28067483+3	-30498936+2	16780058+1	-31848537-1
32	H ⁺ TO	54613150+2	-61043989+5	63648575+4	26332026+4	-22481462+3	-10638772+3	38545585+2	-48803172+1	22644664-0
33	DTO	54535225+2	-61933367+5	59229068+4	37891258+4	-88766608+3	89122789+2	61675941+1	-20217488+1	12189864-0
34	He	36147095+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2
35	Ne	40969581+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2
36	Ar	43004404+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2
37	Kr	45213104+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2
38	Xe	46551705+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2
39	F	45270221+2	17359171+5	57617874+4	-70848825+3	36807705+3	-11353272+3	20415055+2	-19717155+1	78909087-1
40	F ⁻	40789554+2	-66094368+5	49733807+4	467817863+1	-16469225+1	61649225+1	31623735-0	-31238362-1	12405544-2
41	F ₂	54631783+2	-20787457+4	63650371+4	28618383+4	-17681365+4	69120884+3	-14912391+3	16237997+2	-70184362-0
42	FO	58734835+2	30401266+5	65514640+4	23430924+4	-12911582+4	41441305+3	-76667520+2	75641493+1	-30776730-0
43	F ₂ O	66182188+2	31394562+4	83187177+4	55820160+4	-31131079+4	10066124+4	-18703664+3	18499181+2	-75379803-0
44	HF	50980381+2	-66801734+5	74044762+4	-10703271+4	10501644+4	-37512354+3	69904713+2	-66921267+1	26015507-0
45	DF	51139016+2	-66876440+5	67594005+4	-15052322+3	69268358+3	-31752330+3	68434594+2	-72842394+1	30834797-0
46	TF	50896279+2	-67088831+5	62578941+4	78023055+3	11304910+3	-12676009+3	33345841+2	-38889880+1	17394518-0
47	Cl	45723654+2	27365638+5	53125500+4	30574464+3	-35716969+3	15081850+3	-32245532+2	34771606+1	-15018714-0

48	Cl ⁻	42649277+2	-60984368+5	49733798+4	-70969712+1	46800343+1	-16461508+1	31605802-0	-31217361-1	12395777-2
49	Cl ₂	61548894+2	-23344460+4	75447022+4	16411953+4	-98386612+3	35436933+3	-71250206+2	75759040+1	-33172931-0
50	ClO	60987150+2	22046855+5	66786604+4	22700778+4	-11976544+4	37620968+3	-67030080+2	63972482+1	-25509462-0
51	ClO ₂	67383665+2	22310641+5	66236432+4	60581923+4	-32707323+4	10397130+4	-19091350+3	18751907+2	-76071406-0
52	Cl ₂ O	72096923+2	15064754+5	91287258+4	47741747+4	-26645570+4	86249990+3	-16043702+3	15882336+2	-64748570-0
53	HCl	52691784+2	-24024488+5	66802853+4	-44166240+1	57648875+3	-26937156+3	57845309+2	-61047321+1	25623860-0
54	DCI	52416334+2	-24209789+5	59380054+4	14766828+4	-33071347+3	17275330+2	-15095462+1	83649624-1	36449624-1
55	TCI	52518879+2	-24312096+5	56707246+4	22511004+4	-89322697+3	22203995+3	-32834250+2	26632014+1	-90795412-1
56	HOCl	63221893+2	-23945073+5	72548735+4	37303333+4	-14568808+4	38245637+3	-63001124+2	58066236+1	-22677565+0
57	ClF	59186226+2	-14149598+5	68604347+4	21861933+4	-12049067+4	39301479+3	-72066715+2	70377142+1	-28536451-0
58	Br ⁻	48243858+2	25277502+5	51292319+4	-49542526+3	574114513+3	-24115944+3	50160205+2	52289705+1	21839286-0
59	Br ⁻	45071729+2	-57163368+5	49733788+4	-70953516+1	46787387+1	-16456064+1	31593497-0	-31203197-1	12389265-2
60	Br ₂	68856897+2	48915230+4	458747505+4	28357656+3	-35650383+1	-51852630+2	20841590+2	-28437157+1	13129969-0
61	BrO	63882433+2	27866983+5	68944148+4	21788417+4	-12409460+2	43072411+3	-85426516+2	88127861+1	-36683538-0
62	HBr	54954375+2	-10635401+5	64261063+4	46893072+3	31719656+3	-19426447+3	45594394+2	-50267490+1	21633564-0
63	DBr	54671939+2	-10727821+5	57239945+4	20416365+4	-72866093+3	15939989+3	-19894570+2	12815320+1	-3080447-1
64	TBr	54981752+2	-10810231+5	55882299+4	27045875+4	-12743003+4	37610880+3	-66105790+2	63531245+1	-25558697-0
65	BrF	62751387+2	-12394158+5	73766571+4	15897583+4	-80228488+3	24665238+3	-43799358+2	44355459+1	-19491026-0
66	BrCl	66609659+2	10940697+4	80949715+4	97015719+3	-57239862+3	22045315+2	-49965889+2	58305967+1	-26846142-0
67	J ⁻	49184367+2	24031567+5	49716229+4	38442481+2	-86284738+2	62056182+2	-16467327+2	19528152+1	-87970535-1
68	J ⁻	46450327+2	-52023368+5	49733778+4	-70933205+1	46770011+1	-16448601+1	31576598-0	-31183919-1	12380534-2
69	J ₂	73229620+2	12264379+5	89540038+4	-29500392+3	56011772+3	-34174637+3	97199381+2	-12508081+2	59953084-0
70	JO	66448977+2	37852370+5	72579150+4	17620911+4	-95141766+3	30551329+3	-55939727+2	55465877+1	-23095112-0
71	HJ	56121843+2	44262535+4	61061699+4	10994530+4	-60570723+2	-79046042+2	26570546+2	30973753+1	15966561-0
72	DJ	56314151+2	44047102+4	56842779+4	24007986+4	-10106564+4	26615453+3	-41707598+2	36204428+1	-13391807-0
73	TJ	56954814+2	43498175+4	57130441+4	28341138+4	-14145985+4	43416197+3	-78308089+2	76753693+1	-31402023-0
74	JF	64884606+2	-24903770+5	76057502+4	13358733+4	-66659307+3	19496318+3	-32233774+2	29895567+1	-12033306-0
75	JCl	68932001+2	15963950+4	83602289+4	57815489+3	-21804099+3	37102411+2	69899271-0	-54800661-0	28504545-1
76	JBr	72472935+2	71512516+4	88032752+4	-28260287+2	25484564+3	-16940396+3	49547531+2	-62971437+1	29247570-0
77	S	47978479+2	63508715+5	60998777+4	-93093655+2	40992493+3	-98836280+2	14745360+2	-12868500+1	49684330-1
78	S ₂	62896138+2	28354253+5	74918611+4	11682362+4	-49688982+3	17969343+3	-39429587+2	45316920+1	-20704043-0
79	SO	59002168+2	-18796141+4	61004711+4	26002525+4	-14115801+4	49165324+3	-97589737+2	10133181+2	-42657171-0
80	SO ₂	63651280+2	-73734618+5	65711057+4	66750548+4	-34341933+4	10561014+4	-18763290+3	17859557+2	-70592896-0
81	SO ₂	64267199+2	-97421015+5	73951137+4	11524311+5	-61181502+4	19145036+4	-3768513+3	33816380+2	-13602516+1
82	S ₂ O	71551437+2	-29006971+5	86298928+4	50875404+4	-27734132+4	88278066+3	-16211798+3	15884332+2	-64202099-0
83	HS	56427563+2	32839197+5	76798698+4	-77897076+3	10037581+4	-41390580+3	86322165+2	-90819456+1	38410163-0
84	H ₂ S	54716518+2	-68863848+4	60864405+4	32158273+4	-45360079+3	-76535476+2	40009498+2	-56263912+1	27648478-0
85	SF	61584424+2	16045997+5	68290526+4	21099952+4	-11748599+4	37925723+3	-70406719+2	69658526+1	-28430269-0
86	SF ₂	69349581+2	-35791828+5	88396750+4	51180959+4	-28775453+4	93677357+3	-17510285+3	17409676+2	-71256383-0
87	SF ₂	79018983+2	-17653043+6	13160199+5	12916316+5	-72948813+4	23783150+4	-44442563+3	44132192+2	-18032716+1
88	SF ₂	76664973+2	-29480648+6	15750433+5	22420812+5	-7299962+5	41342523+4	-77319078+3	76829074+2	-31405512+1
89	SOF	73435329+2	-16564272+6	99732470+4	96624315+4	-53297054+4	17142552+4	-31778424+3	31405248+2	-12795183+1
90	SO ₂ F ₂	74350648+2	-20922079+6	10807281+5	14095552+5	-75588979+4	23804252+4	-43397418+3	42300520+2	-17031509+1
91	N ⁻	42725638+2	11150941+6	50157889+4	-92295094+2	83547477+2	-38540677+2	89155623+1	-91401847-0	34707465-1
92	N ⁺	44474333+2	44868050+6	51302297+4	-18422422+3	11769329+3	-44847310+2	99297450+1	-11129411+1	49168278-1
93	N ₂ ⁺	52722143+2	-18853493+4	61831319+4	93961975+3	74290406+1	-98957196+2	29645176+2	-36804323+1	17165783-0
94	N ₂ ⁺	53019237+2	35895695+6	56786099+4	-10259148+4	37443960+3	-73835908+2	72551685+1	-28225742-0	-73298495-0
95	N ₂	54833530+2	11227324+6	48990046+4	79551941+4	-38334332+4	11262945+4	-19622033+3	18563782+2	-73298495-0
96	NO	56654617+2	19688530+5	59864853+4	17027013+4	-54808811+3	99756451+2	-90098314+1	23100461-0	10371999-1
97	NO ⁺	54317446+2	23443717+6	61867937+4	92497960+3	16578042+2	-10123080+3	29914637+2	-36939084+1	17202102-0
98	NO ₂	59991155+2	58695608+4	54110030+4	73522983+4	-36057026+4	10796505+4	-18512464+3	17028796+2	-65324526-0
99	N ₂ O	56142797+2	17305389+5	60601548+4	69135391+4	-32651473+4	95879436+3	-16770955+3	15966009+2	-63457855-0
100	NH	51727304+2	79175580+5	68736705+4	-28517319+3	68360135+3	-27772871+3	57192553+2	-59895783+1	25327447-0
101	NH ₃	54008475+2	39454629+5	69272776+4	14853507+4	33661179+3	-26975885+3	66529990+2	-76326178+1	34109395-0

№№	Вещество	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	A ₉	A ₁₀
102	NH ₃	49565099+2	-13012660+5	53831393+4	52379606+4	-78304713+3	-42328296+2	-35372988+2	-48432627+1	22350780-0
103	N ₂ H ₄	53609688+2	20392134+5	41974959+4	15341265+5	-59142330+4	-15038725+4	-23952731+3	21459055+2	-81988314-0
104	HNO	57508406+2	21737864+5	59135281+4	44725747+4	-16428137+4	38757585+3	-54975256+2	42940662+1	-14269823-0
105	NF	57498124+2	59449450+5	63647044+4	24051304+4	-12691503+4	39164480+3	-69912580+2	66798829+1	-26419029-0
106	NE ₂	65274405+2	69314476+4	74190546+4	63366454+4	-34868697+4	11179382+4	-20653749+3	20342720+2	-82613673-0
107	NF ₂	66790351+2	-33475839+5	86456043+4	11189536+5	-62460182+4	-20235140+4	-37679682+3	37339991+2	-15237619+1
108	NFO	65592450+2	-18611951+5	75673688+4	52600855+4	-26082118+4	78124120+3	-13792782+3	13173671+2	-52388001-0
109	NS	59891350+2	53850666+5	65503770+4	20355537+4	-93341266+3	-28855470+3	-49603032+2	46093198+1	-17836387-0
110	P	44491408+2	74175938+5	47318654+4	44903332+3	-37036279+3	13873145+3	-21433023+2	13856017+1	-26080203-1
111	P ₂	59357376+2	32115278+5	69250033+4	20539564+4	-11287207+4	36376679+3	-67124400+2	65832263+1	-26536179-0
112	P ₄	81103943+2	94431884+4	14365261+5	58484947+4	-33941438+4	11281791+4	-21386886+3	21470941+2	-88474689-0
113	PO	60018296+2	-92584776+4	65251308+4	20473482+4	-99124395+3	29185276+3	-50539723+2	47564845+1	-18685866-0
114	P ₂ O ₃	94570407+2	-51344905+6	23982469+5	32182332+5	-13161876+5	59188352+4	-11054159+4	10966950+3	-44752586+1
115	P ₂ O ₅	10000261+3	-58045868+6	25127466+5	41919641+5	-23265871+5	5069584+4	-13936316+4	13778356+3	-56123518+1
116	P ₂ O ₆	98215472+2	-69856949+6	26259789+5	51659597+5	-28367955+5	90919972+4	-16804830+4	16564645+3	-67328927+1
117	PH	53645857+2	54891251+5	61093189+4	11138302+4	-13637428+3	-22943173+2	12526483+2	-18005217+1	90317452-1
118	PF	60713034+2	-13465286+5	67348966+4	22258756+4	-12580147+4	41333050+3	-78169713+2	78745064+1	-32674282-0
119	PF ₂	69897194+2	-10630042+6	86316456+4	53297163+4	-29971380+4	97519040+3	-18202365+3	18055928+2	-73672535-0
120	PF ₃	73326597+2	-21885357+6	10822656+5	91074022+4	-51060326+4	16570369+4	-30871212+3	30593897+2	-12483843+1
121	PF ₅	73582540+2	-32011737+6	12494386+5	19398197+5	-10863819+5	35214816+4	-65511342+3	64808298+2	-26391320+1
122	POF ₃	73614451+2	-29027659+6	10942911+5	14310924+5	-77949262+4	24805005+4	-45551783+3	44635464+2	-18043800+1
123	PCl	65344569+2	33396815+5	77505716+4	12455227+4	-71092383+3	23244170+3	-43398897+2	43007260+1	-17542135-0
124	PCl ₂	91689299+2	-71210053+5	16028751+5	40758119+4	-23590311+4	73170434+3	-14769192+3	14772656+2	-60622302-0
125	PCl ₃	11255987+3	-96081663+5	24548500+5	77298800+4	-46059855+4	15050735+4	-28680184+3	28945114+2	-11988774+1
126	POCl ₂	93537198+2	-14028644+6	17185338+5	85568999+4	-47518657+4	15322990+4	-28400922+3	28012631+2	-11376947+1
127	PS	64806626+2	37828014+5	77112869+4	12534619+4	-68962327+3	22479338+3	-42249503+2	42577595+1	-17689521-0
128	PN	55918427+2	21804130+5	57528245+4	27516714+4	-13745643+3	41607424+3	-74038790+2	71265880+1	-28567172-0
129	G	43651223+2	16944018+6	49169336+4	12594853+3	-12410174+3	55921214+2	-11293991+2	10918904+1	-41516648-1
130	C ⁺	43049868+2	43075808+6	50230186+4	-57170530+2	32394102+2	-10556744+2	19782537+1	-19346265-0	82975524-2
131	C ₂	63286726+2	19717854+6	11240539+5	-38081555+4	25743926+4	-87339658+3	16555969+3	-16583241+2	68212515-0
132	C ₃	61248350+2	18782760+6	66588085+4	66779259+4	-32388839+4	95015033+3	-16444288+3	15406684+2	-60130499-0
133	CO	53708419+2	-28282284+6	59823212+4	13706198+4	-28180495+3	16967626+1	10307196+2	-17365992+1	91892333-1
134	CO ⁺	55237204+2	29633840+6	60722363+4	11830555+4	-13398296+3	-57751345+2	22666571+2	-29171236+1	13413816-0
135	CO ₂	54176023+2	-96249681+5	56897647+4	69480348+4	-31872165+4	90751942+3	-15434752+3	14331037+2	-55714960-0
136	C ₂ O	71092697+2	-27253555+5	10107031+5	12777963+5	-59691880+4	17090593+4	-29111229+3	26990415+2	-10463548+1
137	CH	51597815+2	14005973+6	66030981+4	12943656+3	57342149+3	-26764451+3	59411375+2	-63600005+1	26818599-0
138	CH ₂	46878124+2	88144439+5	51313385+4	45131517+4	-12389165+4	19463229+3	-15017215+2	23200800-0	23195333-1
139	CH ₃	48128062+2	32192071+5	44917280+4	62487738+4	-11670905+4	-11704995+2	43652820+2	-68574345+1	34726656-0
140	CH ₄	39544273+2	-19196625+5	14154971+4	12108741+5	-35208674+4	57677777+3	-45211174+2	54956908-0	85787231-0
141	HCO	57156037+2	53591827+4	50490120+4	48602164+4	-17032146+4	40257902+3	-58784552+2	47150342+1	-15823205-0
142	H ₂ CO	44977631+2	-29261289+5	27325052+4	10243085+5	-37863331+4	87218039+3	-12185759+3	94751889+1	-31340876-0
143	CF	56688968+2	57822150+5	59323420+4	25487004+4	-12062574+4	34413758+3	-56977514+2	50764072+1	-18781085-0
144	CF ₂	61193570+2	-41587974+5	60012067+4	70462239+4	-36569788+4	11285568+4	-20326455+3	19677613+2	-78961654-0
145	CF ₃	65478092+2	-12270685+6	73332506+4	12015175+5	-65367819+4	20808029+4	-38267373+3	37581882+2	-15234514+1
146	CF ₄	62684854+2	-22656848+6	77929948+4	17090917+5	-92305860+4	29234306+4	-53557628+3	52434991+2	-21199771+1
147	FCO	64198458+2	-32203546+5	65378090+4	56765246+4	-26441643+4	75242995+3	-12739758+3	11758823+2	-45470328-0
148	F ₂ CO	62783373+2	-15381675+6	61670345+4	12104522+5	-62644977+4	19308600+4	-34741389+3	33594989+2	13465000+1
149	CHF	56938270+2	23022140+5	54800426+4	49278087+4	-18144601+4	42331953+3	-6637801+2	48712832+1	-16772633-0
150	CH ₃ F	52992105+2	-12605981+5	32455404+4	10129339+5	-39320794+4	97200969+3	-14758550+3	12508670+2	-45198208-0
151	CH ₂ F	46061656+2	-60386087+5	89770882+3	15129544+5	-58188567+4	14205030+4	-21272781+3	17791609+2	-63544390-0

152	CHF ₂	58780252+2	-60047141+5	39301214+4	12019134+5	-56176919+4	16175143+4	-27738858+3	25881489+2	-10087978+1
153	CH ₂ F ₂	523011192+2	-10834016+6	20352675+4	16756716+5	-74363328+4	20620622+4	-34415838+3	31481669+2	-12090294+1
154	CHF ₃	58183601+2	-16961983+6	45380998+4	17272566+5	-85304839+4	25595063+4	-45309752+3	43368331+2	-17267301+1
155	HFCO	57898767+2	-91489757+5	42238597+4	11370946+5	-51522194+4	14471977+4	-24336387+3	22351771+2	-85995742-0
156	CCl ₄	60872164+2	11686289+6	68927271+4	20500440+4	-10886913+4	34586924+3	-62870963+2	61527697+1	-25166109-0
157	CCl ₂	71275748+2	43282881+5	88479573+4	50246435+4	-27938231+4	90151632+3	-16715773+3	16489006+2	-66955286-0
158	CCl ₃	83229186+2	85291118+4	12744164+5	72753918+4	-41174852+4	13453465+4	-25191298+3	25058276+2	-10252199+1
159	CClO	89629157+2	-30380084+5	16942984+5	92208938+4	-52856994+4	17460282+4	-33010931+3	33122513+2	-13658576+1
160	Cl ₂ CO	69662455+2	-63690236+4	78199631+4	49066114+4	-23862146+4	70555776+3	-12343579+3	11707738+2	-46293057-0
161	Cl ₂ CO	75870458+2	-55712978+5	10467837+5	84706340+4	-44601410+4	13957065+4	-25453958+3	24915017+2	-10096391+1
162	CH ₂ Cl ₂	51401190+2	-22430448+5	25827049+4	14124508+5	-54903899+4	13599635+4	-20656788+3	17473886+2	-62889168-0
163	CH ₂ Cl ₂	63834376+2	-25250895+5	57585274+4	14199784+5	-64314956+4	18325532+4	-31481274+3	29625598+2	-11689430+1
164	CHCl ₃	77103032+2	-28979662+5	10755424+5	12207866+5	-60832306+4	18448653+4	-32962081+3	31772294+2	-12712986+1
165	CF ₂ Cl ₂	72325394+2	-17542152+6	10166215+5	15093842+5	-82415378+4	26304823+4	-48481847+3	47708282+2	-19378123+1
166	CF ₃ Cl ₂	79970626+2	-12375437+6	12485071+5	13064723+5	-71829557+4	22944434+4	-42135221+3	41175386+2	-16566623+1
167	CFCl ₃	85841102+2	-76076879+5	14747571+5	11125687+5	-62331232+4	20232906+4	-37709281+3	37373673+2	-15243563+1
168	FCICO	70575415+2	-10421578+6	83000379+4	10359860+5	-54170113+4	16824799+4	-30442785+3	29557964+2	-11881238+1
169	CH ₂ FCI	59579677+2	-74313647+5	39659718+4	15429542+5	-69321533+4	19571222+4	-33348813+3	31180528+2	-12243214+1
170	CHF ₂ Cl	66630980+2	-12409343+6	65544780+4	15629594+5	-77315026+4	23221969+4	-41081041+3	39214558+2	-15541214+1
171	CHFCI ₂	73222675+2	-76621211+5	87957903+4	13806646+5	-68461312+4	20629143+4	-36633505+3	35128341+2	-13996788+1
172	CBBr ₂	10056175+3	14204205+5	17281634+5	11736059+5	-92133645+4	42638395+4	-11466741+4	16538009+3	-98760111+1
173	CH ₂ Br ₂	55261671+2	-10562860+5	32991836+4	13672776+5	-53511311+4	13432849+4	-20760289+3	17895782+2	-65607455-0
174	CH ₂ Br ₂	68241935+2	-17833150+4	56238455+4	16247931+5	-93477944+4	35568342+4	-84438524+3	11182531+3	-62712014+1
175	CHBr ₃	83950144+2	58875899+4	10570329+5	15294245+5	-10227786+5	40303074+4	-11160816+4	15654707+3	-91897299+1
176	CF ₂ Br ₂	76798087+2	-16228797+6	11038357+5	14217915+5	-77442267+4	24663365+4	-45370974+3	44573849+2	-18078023+1
177	CF ₃ Br ₂	88695367+2	-10397355+6	14150524+5	11452806+4	-63273674+4	20377664+4	-37843949+3	37495149+2	-15327006+1
178	CFBr ₃	98643463+2	-46630448+5	17146557+5	87321044+4	-49016290+4	15959551+4	-29876197+3	29778727+2	-12227626+1
179	CH ₂ FBr	64043797+2	-62505337+5	49107340+4	14563455+5	-64476370+4	17912157+4	-29995286+3	27538199+2	-10613746+1
180	CHF ₂ Br	71982262+2	-11332836+6	77063557+4	14543215+5	-71328631+4	21263395+4	-37362934+3	35453668+3	-13979397+1
181	CHFBBr ₂	81607371+2	-53933845+5	10391314+5	13279079+5	-61132672+4	18423752+4	-32808780+3	31603056+2	-12663946+1
182	CCl ₂ Br	89348991+2	-15638984+5	14477364+5	15294896+5	-11835049+5	54152618+4	-14433699+4	20672335+3	-12278253+2
183	CCl ₂ Br ₂	94499966+2	-64263735+4	15258942+5	14273867+5	-11037665+5	50358075+4	-13367864+4	19064207+3	-11280240+2
184	CClBr ₃	98753063+2	43635910+4	16380781+5	12926268+5	-10124393+5	46777132+4	-12563628+4	18101325+3	-10800803+2
185	CH ₂ ClBr	65208541+2	-14599250+5	46883980+4	17368781+5	-99756083+4	38355564+4	-92261390+3	12409785+3	-70798218+1
186	CHCl ₂ Br	77058030+2	-16754497+5	86634441+5	17517564+5	-11796398+5	50247140+4	-12881980+4	18044094+3	-10575929+2
187	CHClBr ₂	81469019+2	-59227443+4	95723231+4	16416956+5	-10968015+5	46385196+4	-11802135+4	16393914+3	-95217275+1
188	CF ₂ ClBr	85643214+2	-11580909+6	13295986+5	12261910+5	-67462144+4	21599838+4	-39823521+3	39127580+2	-15847540+1
189	CFCI ₂ Br	92577191+2	-68358943+5	15678423+5	10219313+5	-57363568+4	18648871+4	-34804658+3	34541767+2	-14108886+1
190	CFClBr ₂	96785617+2	-57502320+5	16437654+5	94929878+4	-53471881+4	17436756+4	-32625314+3	32442473+2	-13269474+1
191	CHFCIBr	77452733+2	-65785880+5	96073609+4	13167940+5	-65749168+4	20010307+4	-35938822+3	34868071+2	-14055345+1
192	CH ₂ J	57837185+2	19907796+4	37908210+4	13601543+5	-55527660+4	14912318+4	-78807563+3	23310927+2	-89131835-0
193	CH ₂ J ₂	74432811+2	23881231+5	69477922+4	15302241+5	-87196643+4	33214784+4	-11080708+3	10413225+3	-58187236+1
194	CHJ ₂	92478064+2	46508324+5	12058240+5	13983461+5	-96092777+4	42079228+4	-44670455+3	15868680+3	-94946696+1
195	CF ₂ J	80016488+2	-14842359+6	11574800+5	13775076+5	-75447677+4	24159533+4	-34894869+3	44085870+2	-17950937+1
196	CF ₃ J	94539457+2	-78292961+5	15428127+5	10346527+5	-57718170+4	18712211+4	-29420112+3	34640403+2	-14159987+1
197	CH ₂ FJ	767128691+2	-50115441+5	53466577+4	14241111+5	-63027878+4	17528752+4	-36349408+3	27092815+2	-10478630+1
198	CHF ₂ J	75508383+2	-99478060+5	83301008+4	13947720+5	-68403553+4	20499364+4	-92988185+3	34894861+2	-13941537+1
199	CH ₂ ClJ	68378362+2	-77313100+3	53598511+4	16903941+5	-98144003+4	38202454+4	-78929088+3	12650594+3	-72995000+1
200	CH ₂ BrJ	73126683+2	90157607+4	64619401+4	15588750+5	-88029944+4	33328100+4	-38717902+3	10446335+3	-58613526+1
201	CF ₂ ClJ	89039209+2	-10295549+6	13896222+5	11714389+5	-64772146+4	20863365+4	-36075504+3	37297209+2	-15614084+1
202	CF ₂ BrJ	93518127+2	-92087826+5	14610160+5	10989308+5	-60637159+4	19487363+4	-72212347+2	35593046+2	-14475501+1
203	CS	55899103+2	57380889+5	58338631+4	27088738+4	-13540163+4	40842852+3	-17737246+3	68884945+1	-27266897-0
204	CS ₂	63934200+2	24286804+5	84868117+4	58763107+4	-30942436+4	97116143+3	-16305220+3	17375484+2	-70437717-0
205	COS	60786894+2	-36561311+5	73029469+4	62277438+4	-30772037+4	92198670+3	-16305220+3	15604567+2	-62171994-0

[№№]	Вещество	A _s	A _j	A _i	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
206	CN	53652099+2	87035363+5	54318467+4	25697150+4	-13828353+4	50380394+3	-99796511+2	99874612+1	-39947113-0
207	HCN	53231813+2	28296451+5	62903748+4	47102571+4	-16751455+4	40811597+3	-63829668+2	57149653+1	-21963155-0
208	FCN	60488896+2	-19689044+5	77602140+4	53751528+4	-24989502+4	71778846+3	-12331727+3	11569748+2	-45468741-0
209	CP	58128337+2	10551979+6	63230999+4	21694800+4	-12807884+4	57823939+3	-13936693+3	16385552+2	-74832858-0
210	C ₂ H	56076041+2	11439558+6	71114815+4	39814947+4	-12862253+4	26380282+3	-33198004+2	23306754+1	-69697286-1
211	C ₂ H ₂	52764317+2	51625869+5	69956330+4	63727732+4	-10663431+3	-85255592+3	27611196+3	-35387148+2	16701439+1
212	C ₂ H ₄	43349731+2	10825054+5	94723785+3	18589251+5	-72062630+4	17884474+4	-27314630+3	23285680+2	-84549689-0
213	C ₂ F	62962132+2	62893198+5	82481356+4	45793957+4	-19781246+4	53520651+3	-87561341+2	78903029+1	-29983148-0
214	C ₂ F ₂	68424971+2	-48748774+5	10675752+5	79873538+4	-38339917+4	11261925+4	-19626974+3	18563353+2	-7320782-0
215	C ₂ F ₄	76172417+2	-15679643+6	11712983+5	17968539+5	-93658778+4	28976938+4	-52219802+3	50496330+2	-20214846+1
216	C ₂ HF	62809032+2	16641880+4	94485949+4	72855339+4	-30759437+4	84058021+3	-14126073+3	13166982+2	-51849332-0
217	C ₂ H ₃ F	53727173+2	-35363716+5	31418128+4	19134561+5	-82387727+4	22498151+4	-37300511+3	34059912+2	-13093542+2
218	C ₂ H ₂ F ₂	59692847+2	-80627972+5	56669510+4	19363734+5	-90345860+4	26135871+4	-45116496+3	42368158+2	-16605575+1
219	C ₂ HF ₃	69810339+2	-11848442+6	83662471+4	18936794+5	-93601710+4	28148282+4	-49943576+3	47885529+2	-19084449+1
220	C ₂ Cl	95355311+2	-10285979+5	17529030+5	13590383+5	-73709809+4	23407866+4	-42948914+3	42078115+2	-17014844+1
221	C ₂ H ₃ Cl	58474479+2	82286706+4	44228194+4	18208589+5	-78030809+4	21172300+4	-34803071+3	31438041+2	-11930668+1
222	C ₂ H ₂ Cl ₂	69229793+2	-30727696+4	79705273+4	17620001+5	-82401695+4	23940942+4	-41535984+3	39207244+2	-15444084+1
223	C ₂ HCl ₃	84756026+2	-67488487+4	12827326+5	15550508+5	-77890050+4	23664515+4	-42303535+3	40781895+2	-16319036+1
224	C ₂ F ₃ Cl	83748267+2	13212896+6	13087944+5	16977645+5	-89281833+4	27776644+4	-50239726+3	48711849+2	-19544959+1
225	C ₂ F ₂ Cl ₂	87703633+2	-83526242+5	14770253+5	15629373+5	-82559836+4	25713428+4	-46492171+3	45040380+2	-18055135+1
226	C ₂ FCF ₃	93010565+2	-43799066+5	15873831+5	14970446+5	-80768859+4	25631954+4	-47120605+3	46321932+2	-18808780+1
227	C ₂ H ₂ FCF ₃	67294761+2	-38595458+5	76680394+4	17757067+5	-82616417+4	23914685+4	-41413689+3	39089233+2	-15421034+1
228	C ₂ HF ₂ Cl	74196546+2	-81685405+5	96072502+4	18062928+5	-89733108+4	27059303+4	-48062591+3	6080154+2	-18351611+1
229	C ₂ HFCl ₂	80714780+2	-43655681+5	11638055+5	16333879+5	-81022123+4	24438831+4	-43458623+3	41733148+2	-16650679+1
230	C ₂ N ₂	65902960+2	70261285+5	10139079+5	74903472+4	-32592158+4	88497746+3	-14503551+3	13078434+2	-49703757-0
231	Si	47339605+2	11044396+6	56140767+4	-80024764+3	47232100+3	-12679950+3	18093656+2	-13381164+1	40444530-1
232	Si ₂	73048497+2	14507993+6	14201848+5	-51089859+4	26909137+4	-80878721+3	14104779+3	-13275545+2	52123222-0
233	SiO	56170555+2	-23648148+5	58713229+4	27433234+4	-14062907+4	43448557+3	-78560129+2	76525427+1	-30935872-0
234	SiO ₂	60064735+2	-76967642+5	77532964+4	68246102+4	-37006966+4	11744693+4	-21536849+3	21091923+2	-85271412-0
235	SiH	54033683+2	87133534+5	61659179+4	13379373+4	-23400384+3	-19983000+2	16000749+2	-23802599+1	11794569-0
236	SiF	61428378+2	27244774+4	70442967+4	19095584+4	-10364833+4	33754156+3	-63331502+2	63583106+1	-26282605-0
237	SiF ₂	67214680+2	-17104158+6	79399924+4	58477304+4	-32231333+4	10338408+3	-19090080+3	17782777+2	-76117204-0
238	SiF ₃	73728993+2	-25462294+6	10271233+5	95471194+4	-53150180+4	17174083+4	-31902997+3	31547974+2	-12850296+1
239	SiF ₄	75940430+2	-37721088+6	12768363+5	12871529+5	-71311674+4	22985684+4	-42649141+3	42155359+2	-17169358+1
240	SiCl	66591171+2	45544897+5	83647091+4	62019058+3	-30554496+3	94666758+2	-16491418+2	15487719+1	-60431737-1
241	SiCl ₂	78118077+2	-41504925+5	10919305+5	31620807+4	-18328344+4	60940785+3	-11566074+3	11630516+2	-48009970-0
242	SiCl ₃	91674005+2	-92192191+5	15368455+5	47444240+4	-27404267+4	90904644+3	-17234722+3	17332400+2	-71626556-0
243	SiCl ₄	99085559+2	-15724157+6	19557771+5	66269639+4	-38395150+4	12768012+4	-24244115+3	24394586+2	-10077113+1
244	SiN	57239795+2	11787374+6	58657309+4	31205864+4	-19406115+4	74991574+3	-15704820+3	16647129+2	-70368623-0
245	SiCl	69702140+2	17558883+6	12709007+5	-42995752+4	25247340+4	-81715556+3	15049381+3	-14772653+2	59921829-0
246	SiC ₂	6321203+2	14851455+6	86017892+4	54540014+4	-27905449+4	85458904+3	-15314306+3	14763948+2	-59013583-0
247	SiC ₂	67879948+2	13415746+6	10379130+5	45724944+4	-25746173+4	83885684+3	-15679584+3	15577234+2	-63669295-0
248	Pb	46176103+2	45488638+5	42397002+4	18152284+4	-20263625+4	10710798+4	-25638660+3	28827311+2	-12501630+1
249	PbO	65038892+2	93328918+4	71693937+4	17950504+4	-95830503+3	30272918+3	-55253911+2	55205241+1	-23011892-0
250	PbF	68280369+2	-11352858+5	77339874+4	14639682+4	-98185855+3	38778781+3	-81037026+2	86000936+1	-36652142-0
251	PbF ₂	81982342+2	-10998310+6	11469691+5	25950857+4	-15049238+4	49902810+3	-94280984+2	94293753+1	-38708660-0
252	Hg	47827021+2	13198609+5	49790168+4	-17526701+2	13582963+2	-56170914+1	12805108+1	-15437166-0	79127038-1
253	HgF	68428440+2	-95499694+4	78353520+4	13261986+4	-83054390+3	31699172+3	-65556494+2	76897129+1	-27868256-0
254	Zr	55661207+2	14302597+6	86569799+4	-37629111+4	26488048+4	-92536063+3	18045930+3	-18449921+2	77022698-0
255	ZrO	70608942+2	19546070+5	11072346+5	-20011092+4	11968251+4	-41600591+3	82444369+2	-84870132+1	35302411-0

256	ZrO ₂	65867576+2	-87018215+5	90233116+4	57766816+4	-31907214+4	10259910+4	-19010311+3	18784546+2	-76562549-0
257	B	42657767+2	13275013+6	49692043+4	35208869+1	-59469218+1	37069822+1	-11192318+1	16002155-0	-80138957-2
258	B ₂	54420135+2	19997923+6	62459238+4	25173229+4	-12779578+4	38968400+3	-68629441+2	65294982+1	-25949764-0
259	BO	54567808+2	31413190+3	57880993+4	19092573+4	-65724101+3	13445085+3	-15773670+2	10068961+1	-26389373-1
260	BO ₂	60073702+2	-72698300+5	74017520+4	69196094+4	-36542162+4	11348309+4	-20444695+3	19779161+2	-79296476-0
261	B ₂ O ₃	66257769+2	-11265390+6	10377255+5	79259464+4	-36562473+4	10333534+4	-17390496+3	15924541+2	-60975685-0
262	B ₂ O ₅	67110245+2	-20446012+6	73663245+4	15721674+5	-79621615+4	24211990+4	-43164947+3	41452424+2	-16519759+1
263	BH	47991784+2	10369882+6	61841522+4	94243517+3	79612280+2	-13740726+3	40121127+2	-49450783+1	22953077-0
264	HBO	51678710+2	-49099960+5	55126478+4	64160071+4	-27208647+4	71876689+3	-11454983+3	10047390+2	-37163500-0
265	HBO ₂	59048740+2	-13734578+6	55969670+4	93821735+4	-40140306+4	10919111+4	-18023737+3	16361984+2	-62440787-0
266	H ₂ BO ₃	79593184+2	-24659199+6	12109347+5	13764186+5	-54486838+4	13893379+4	-21872926+3	19251865+2	-72159932-0
267	BF	53378775+2	-29783270+5	57273594+4	26800976+4	-12898086+4	38082663+3	-66336036+2	62705562+1	-24709702-0
268	BF ₂	64126459+2	-12218466+6	67637990+4	62461311+4	-31943382+4	97453470+3	-17390293+3	16704440+2	-66579541-0
269	BF ₃	63389652+2	-27470420+6	72573535+4	11445842+5	-60059437+4	18632981+4	-33599644+3	32472876+2	-12984134+1
270	FBO	60566880+2	-14360263+6	77707568+4	56127432+4	-26892483+4	78778691+3	-13709134+3	12973333+2	-51297480-0
271	BCl	57849376+2	42174501+5	67226196+4	22637602+4	-12449815+4	41196407+3	-79511264+2	83490269+1	-36253028-0
272	BCl ₂	73758728+2	-17635341+5	91810280+4	47301580+4	-26466774+4	85940924+3	-16043964+3	15944136+2	-65258288-0
273	BCl ₃	79904444+2	-10068300+6	12250587+5	76303047+4	-42704340+4	13853668+4	-25808891+3	25572838+2	-10430506+1
274	BN	55998381+2	14943966+6	55767635+4	27713008+4	-13483140+4	41002844+3	-74450183+2	73821504+1	-30545690-0
275	Al	45630131+2	74570055+5	51473752+4	-18222582+3	10085343+3	-31783806+2	58466711+1	-61930206-0	32455259-1
276	Al ⁺	41834694+2	21393264+6	49733201+4	-69832432+1	45836136+1	-16046077+1	30657685-0	-30124968-1	11895589-2
277	Al ₂	63685197+2	10365448+6	78048826+4	11992046+4	-69151697+3	22869523+3	-43214492+2	43338721+1	-17878663-0
278	AlO	58519749+2	17408493+5	63670514+4	25053047+4	-13306498+4	42095791+3	-76919681+2	75743928+1	-30962628-0
279	Al ₂ O	73475224+2	-35689875+5	10192913+5	38492796+4	-21988153+4	72329057+3	-13616917+3	13608812+2	-55917125-0
280	AlH	50683352+2	58249743+5	57822194+4	21552613+4	-73939149+3	13434416+3	-87035035+1	-13867096-0	25708703-1
281	AlF	58490546+2	-63183575+5	68317682+4	21749854+4	-11972894+3	39161681+3	-73477377+2	73614556+1	-30307194-0
282	AlF ₂	72194477+2	-17649430+6	92893615+4	46357446+4	-25948544+4	84195312+3	-15699397+3	15582040+2	-63700017-0
283	AlF ₃	75164401+2	-28954830+6	11680465+5	81829369+4	-45648897+4	14756287+4	-27392918+3	27050368+2	10998340+1
284	AlCl	63478452+2	-13372299+5	79516749+4	11066573+4	-60389961+3	20522967+3	-40460244+2	44182662+1	-20036230-0
285	AlCl ₂	82448259+2	-79591094+5	11647049+5	24115284+4	-14065219+4	47036353+3	-89764761+2	90740465+1	-37644653-0
286	AlCl ₃	92693202+2	-14758669+6	15979436+5	40671232+4	-23282747+4	76461178+3	-14340194+3	14260425+2	-58269795-0
287	AlN	60219379+2	11600431+6	61708772+4	25713149+4	-13634066+4	42529527+3	-76964244+2	74609002+1	-29923989-0
288	Be	38763503+2	76534048+5	50670095+4	-18415075+3	15583185+3	-65333488+2	13205335+2	-10883865+1	28419661-1
289	BeO	51707899+2	28365231+5	52522932+4	35640241+4	-21593690+4	79563208+3	-15603275+3	15422572+2	-60862200-0
290	BeH	48426552+2	74372104+5	58781797+4	16830880+4	-47634149+3	82971662+2	-86850667+1	72702299-0	-38927748-1
291	BeF	54613034+2	-65847476+5	57811715+4	28597148+4	-14691553+4	45593537+3	-82370923+2	79975740+1	-32157344-0
292	BeF ₂	54202258+2	-18831743+6	54638481+4	87979199+4	-47131046+4	14865013+4	-27169926+3	26559946+2	-10725156+1
293	BeCl	58786304+2	-60324871+4	67031926+4	22574494+4	-12520885+4	40778439+3	-76390938+2	76392985+1	-31448124-0
294	BeCl ₂	66043048+2	-88497552+5	93112147+4	55194579+4	-30532307+4	98079697+3	-18117964+3	17821048+2	-72224855-0
295	BeN	53896189+2	14825711+6	56701498+4	25789370+4	-12150345+4	34820388+3	-59378757+2	55326238+1	-21662687-0
296	Mg	41737287+2	33820735+5	50741825+4	-19724748+3	16684721+3	-70160466+2	14346205+2	-12281400+1	35968530-1
297	Mg ⁺	42899092+2	21162291+6	49716598+4	-37272993+1	18872099+1	-47511234-0	53172196-1	-10156366-2	-15603490-3

№№	Вещество	A _s	A _I	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇
298	MgO	58631666+2	-82008439+4	68576807+4	89693781+3	10744300+4	-73326703+3	18555392+3	-21566475+2	96405672-0
299	MgH	51042776+2	33697115+5	54260810+4	31472881+4	-15948410+4	50100282+3	-86089557+2	75874369+1	-27107447-0
300	MgF	60446298+2	-68831476+5	71509266+4	18512480+4	-10036994+4	32444535+3	-60193531+2	59910888+1	-24628734-0
301	MgF ₂	65540723+2	-18053051+6	99821238+4	50536185+4	-28688579+4	93891276+3	-17600561+3	17527569+2	-71815679-0
302	MgCl	64849017+2	-28923985+5	80282658+4	97381815+3	-53071261+3	17009030+3	-30712607+2	29586754+1	-11800769-0
303	MgCl ₂	74591446+2	-10472262+6	12176906+5	29248647+4	-17155125+4	57633232+3	-11038554+3	11189854+2	-46524593-0
304	MgN	58885882+2	11030975+6	66575051+4	22668155+4	-12584314+4	40507047+3	-74871604+2	73586300+1	-29759679-0
305	Ca	43609537+2	40715398+5	52288111+4	-62392749+3	69485610+3	-39124823+3	10984669+3	-13680610+2	64140087-0
306	Ca ⁺	44103483+2	18321299+6	48252142+4	21627511+3	-10973542+3	-26398550+1	15424186+2	-30490180+1	17523950-0
307	CaO	59778815+2	-16382498+5	69710084+4	21375241+4	-12184533+4	40369775+3	-73506793+2	70630927+1	-28079250-0
308	Sr	45652726+2	37672999+5	50803752+4	-39819010+3	56729766+3	-37386252+3	11570844+3	-15073134+2	71779144-0
309	Sr ⁺	46719435+2	17045499+6	49605264+4	-37068543+2	10006627+3	-85261947+2	30457071+2	-42851176+1	21157823-0
310	SrO	62829393+2	-16506217+5	73001104+4	17885200+4	-10150019+4	33517958+3	-59808808+2	55876296+1	-21563387-0
311	Ba	38569207+2	45734711+5	41109021+4	81000495+4	-83542051+4	41982689+4	-10151903+4	11784108+3	-52839810+1
312	Ba ⁺	55034620+2	16629508+6	81893030+4	-63925525+4	53431952+4	-19532245+4	36674579+3	-34930516+2	13422328+1
313	BaO	64166356+2	-33995906+5	73034243+4	16978584+4	-93135157+3	29774835+3	-54037400+2	52501673+1	-21141521-0
314	Li	38889446+2	37011606+5	48365289+4	22307104+3	-15822890+3	48645076+2	-53972094+1	45907568-1	34533672-1
315	Li ⁺	37787292+2	16278263+6	49733343+4	-70094560+1	46054060+1	-16138748+1	30867134-0	-30364418-1	12004506-2
316	Li ₂	55513736+2	48387650+5	76538540+4	15526284+4	-29479662+3	-19672780+3	80761773+2	-10774226+2	51705011-0
317	LiO	56483289+2	16873384+5	68363029+4	21242922+4	-11948997+4	38906755+3	-72665079+2	72096826+1	-29410678-0
318	Li ₂ O	65592874+2	-34873600+5	91887694+4	47259613+4	-26320019+4	84888845+3	-15734082+3	15528883+2	-63156333-0
319	LiH	46027907+2	31780997+5	56223220+4	29896256+4	-15346193+4	51572320+3	-10269853+3	10852925+2	-46200549-0
320	LiOH	58878503+2	-59569466+5	69946999+4	40791858+4	-17089863+4	47815002+3	-82631298+2	78736724+1	-31448451-0
321	LiF	54485674+2	-82935216+5	65646836+4	24054292+4	-13084713+4	42490465+3	-79291315+2	78887058+1	-32321229-0
322	LiCl	58587507+2	-48221793+5	72496738+4	18391174+4	-10526098+4	35528934+3	-68280746+2	69389073+1	-28860029-0
323	Na	42358807+2	24503667+5	47916739+4	32564087+3	-27255783+3	11657577+3	-26452436+2	30282041+1	-11439714-0
324	Na ⁺	41357814+2	14444163+6	49733358+4	-70126935+1	46082852+1	-16151440+1	30896395-0	-30398184-1	12019896-2
325	NaF	60683080+2	-72492974+5	78147653+4	11899875+4	-68781595+3	22798451+3	-43138746+2	43267646+1	-17827475-0
326	NaCl	64665138+2	-46172651+5	83755876+4	63111602+3	-29703468+3	90482633+2	-15384715+2	14392719+1	-57579571-1
327	K	42729469+2	20057073+5	42315513+4	14652062+4	-13501806+4	64628952+3	-16619629+3	22070979+2	-11245125+1
328	K ⁺	42940740+2	12148763+6	49733418+4	-70241493+1	46180062+1	-16193351+1	30992201-0	-30508895-1	12070803-2
329	KF	63428698+2	-80675968+5	81191679+4	87555501+3	-50697157+3	16796177+3	-31723417+2	31714455+1	-13003537-0
330	KCl	66939392+2	-53964280+5	84420434+4	71427164+3	-41025117+3	14786094+3	-25981253+2	21649513+1	-69181667-1
331	Rb	45211494+2	18266987+5	43079988+4	13443710+4	-12735729+4	62967418+3	-16849095+3	23511303+2	-12587099+1
332	Rb ⁺	45272273+2	11594163+6	49733429+4	-70264104+1	46199649+1	-16201768+1	31011106-0	-30530163-1	12080274-2
333	Cs	47435961+2	17259195+5	47415482+4	52460363+3	-54535098+3	28568917+3	-81525447+2	13436644+2	-84724092-0
334	Cs ⁺	46588016+2	10848063+6	49733456+4	-70311649+1	46239459+1	-16219133+1	31051625-0	-30578047-1	12102767-2
335	e ⁻	11009022+2	-14573666+4	49733676+4	-70735798+1	46601410+1	-16375612+1	31409435-0	-30990783-1	12291892-2

Коэффициенты аппроксимирующих полиномов термодинамических свойств конденсированных веществ

Вещество	T	A _s	A ₁	A ₁	A ₂	A ₃
C	900	-39459573+1	-11775699+3	-13332721+4	65905533+4	-23170757+4
C	2000	32091870+1	-13005239+4	29121362+4	14507057+4	-22429443+3
C	5000	52124762+1	-28792607+4	53163926+4	20321423+3	-45503100+1
C	6000	11364923+2	28215276+5	70003953+4	-71721939-1	43225331-2
Si	900	67452923+1	-12140263+4	33014360+4	31972273+4	-11853737+4
Si	1690	10195652+2	-17003104+4	52348541+4	62385554+3	-44838894+2
Si	5800	18174531+2	86129992+4	71000007+4	-23676220-3	21520354-4
SiO ₂	848	88403844+1	-21232652+6	46730594+4	12230755+5	-36241902+4
SiO ₂	1140	25994985+2	-21440480+6	14418302+5	95729607+3	58239870+1
SiO ₂	1743	25239211+2	-21379972+6	13511513+5	14093166+4	-20378025+2
SiO ₂	2001	26067760+2	-21407806+6	14291031+5	10118857+4	13150985+2
SiO ₂	4900	24381051+2	-22750899+6	23999994+5	18196845-2	-18678960-3
SiC	700	-52610669+1	-12763093+5	-68032920+3	15706806+5	-74478799+4
SiC	1800	11855109+2	-14715333+5	81953005+4	19330059+4	-19800572+3
SiC	3100	14466988+2	-17842411+5	12277235+5	27272113+3	10108734+1
Pb	600,6	21308359+2	-17322662+4	55004412+4	14522254+4	-20790869+3
Pb	1200	26475111+2	-13455957+4	77864463+4	-39726937+3	10909462+2
Pb	3600	25710482+2	-81100172+3	68800024+4	-10853478-2	15034897-3
PbO	762	24029871+2	-55279167+5	86795232+4	38008397+4	50497699+2
PbO	1170	27793543+2	-55270443+5	10420155+5	18533371+4	-13996447+3
PbO	2900	36259443+2	-52801002+5	15500003+5	-19822916-2	32423206-3
PbF ₂	720	37050513+2	-16484093+6	12555713+5	86332670+4	-30744545+2
PbF ₂	1095	54254785+2	-16850682+6	24606631+5	-12608054+3	49303020+2
PbF ₂	2900	56724690+2	-16507900+6	24000007+5	-40684504-2	69093125-3
Zr	1136	14225057+2	-16636417+4	50843941+4	21391768+4	-57704725+3
Zr	2128	18517955+2	-14200008+4	73740851+4	-15632880+1	12654235-0
Zr	6000	19919745+2	12419992+4	80000005+4	-12604183-3	96906748-5
ZrO ₂	800	15502423+2	-26476567+6	80849738+4	11860553+5	-50579365+4
ZrO ₂	1478	27954662+2	-26626277+6	14685208+5	21354536+4	-28664833+3
ZrO ₂	2950	33079835+2	-26570940+6	17807152+5	-30953960+1	43884068-0
ZrO ₂	6000	33419213+2	-26319407+6	24000052+5	-12032046-1	89302238-3
B	1000	-11175964+1	-50187586+3	31382593+3	52180340+4	-16379823+4
B	2500	60001748+1	-23407669+4	53055621+4	43808177+3	-10955156+2
B	5600	34777153+1	74100741+3	74999941+4	15048282-2	-12480197-3
B ₂ O ₃	723	89710688+1	-30871202+6	51502272+4	17514397+5	-23511038+4
B ₂ O ₃	3300	48281605+2	-31327206+6	30498562+5	68580194-0	-10285520-0
BN	1000	99144371-0	-61641968+5	12195260+4	73328110+4	-16834278+4
BN	3000	11634154+2	-65020056+5	95003226+4	74992040+3	-34290118-3
BN	4500	14993092+2	-59769997+5	15999998+5	31338420-3	-21029573-4
Al	932	11832782+2	-15730542+4	49251155+4	15082797+4	-16542353+2
Al	4300	17597100+2	27295485+2	73996482+4	12948462-0	-14975024-1
Al ₂ O ₃	900	76541058+1	-40448178+6	74869835+4	24908981+5	-96644526+4
Al ₂ O ₃	2303	39648634+2	-40962376+6	26247710+5	16739334+4	56712994+2
Al ₂ O ₃	6000	53000175+2	-39128913+6	34599381+5	14252368-0	-10641708-1
AlF ₃	727	20793338+2	-36127496+6	10703658+5	14505744+5	-44985049+4
AlF ₃	1600	39652785+2	-36342620+6	20965750+5	14707291+4	78135794+1
AlF ₃	2300	49203624+2	-36128467+6	32001055+5	-54475032-0	93119713-1
AlCl ₃	465,6	37996131+2	-17389354+6	14995195+5	94408523+4	39051085+4
AlCl ₃	1000	78665867+2	-17049320+6	31180781+5	25054350+2	-10640801+2
AlN	800	61154934-0	-77443275+5	18828501+4	12038157+5	-53618286+4
AlN	2700	16525475+2	-79864099+5	10967819+5	54127849+2	12650279+3
AlN	4000	19202956+2	-74365081+5	16000073+5	-21809916-1	21453749-2
Be	900	17695580+1	-87701558+3	17390546+4	47572309+4	-16956448+4
Be	1556	37638026+1	-76637593+3	234776860+4	29043358+4	-53749699+3
Be	4400	10997383+2	34751468+3	70984755+4	49167649-0	-51104715-1
BeO	900	-92976370-0	-14429203+6	12823495+4	10642037+5	-37617725+4
BeO	2821	13376213+2	-14735431+6	10586926+5	70257465+3	-93918972+1
BeO	6000	17640462+2	-14024302+6	16000018+5	-42314794-2	31634758-3
BeF ₂	1076	15578868+2	-24420515+6	79120825+4	83807150+4	-16186228+4
BeF ₂	2300	33418363+2	-24874796+6	22999925+5	45232426-1	-88906592-2
BeCl ₂	678	28436275+2	-12255411+6	13769671+5	54389856+4	-10908616+3
BeCl ₂	1200	44137221+2	-12402396+6	23999892+5	11660255-0	-41165945-1

Вещество	T	A ₂	A ₁	A ₁	A ₂	A ₃
Mg	923	13106416+2	-16230796+4	51143415+4	14696373+4	-98882667+2
Mg	2400	18230010+2	-87767382+3	78958485+4	23865964+1	-44387888-0
MgO	1400	14522172+2	-14642052+6	80172428+4	27851352+4	-58634234+3
MgO	3075	14859834+2	-14577832+6	75062594+4	24303121+4	-30468713+3
MgO	4800	21963711+2	-13926393+6	15999951+5	12355913-1	-10462843-2
MgF ₂	800	22756916+2	-26746841+6	11309116+5	84703278+4	-33300498+4
MgF ₂	1536	31184685+2	-26851367+6	15817835+5	19199487+4	-14393009+3
MgF ₂	5000	42711746+2	-26102196+6	22599046+5	28018060-0	-26334018-1
MgCl ₂	987	35969991+2	-15812206+6	14581859+5	55806084+4	-19491541+4
MgCl ₂	3700	54675298+2	-15167734+6	22101755+5	-71855940-0	93391599-1
Ca	713	15325949+2	-16941155+4	52740064+4	17317817+4	-39658112+2
Ca	1122	13638194+2	-60601472+3	33642491+4	25099731+4	36774054+3
Ca	3400	21344426+2	61583856+3	73988857+4	47219331-0	-64249537-1
CaO	1300	19021045+2	-15472296+6	92040965+4	28426509+4	-74728402+3
CaO	2860	21725730+2	-15536368+6	11022246+5	10023497+4	-11548158+3
CaO	6000	27456743+2	-14509800+6	16000000+5	-14240556-3	86764669-5
Sr	862	18801890+2	-17868422+4	57019014+4	13400366+4	-28657667+1
Sr	1043	21682+2	-2574+4	8000+4	0	0
Sr	3100	23817410+2	25114151+3	74012432+4	-57486972-0	85417133-1
SrO	1200	22146977+2	-14410344+6	92419290+4	36205882+4	-10575497+4
SrO	2730	27480438+2	-14568070+6	13207430+5	14670939+3	-34735811-0
SrO	6000	31590350+2	-13551798+6	15999985+5	33427710-2	-25097116-3
Ba	643	20225320+2	-18195581+4	56579823+4	19005347+4	-90969253+2
Ba	983	23866113+2	-24240023+4	80000087+4	-10764987-1	43684516-2
Ba	3900	25720327+2	-10285693+3	75010778+4	-42396413-0	52805179-1
BaO	1200	25942494+2	-13645240+6	93483650+4	38608477+4	-11502934+4
BaO	2196	31756979+2	-13815592+6	13657770+5	76026402+2	65939767-0
BaO	6000	36536909+2	-12912600+6	16000005+5	-14936814-2	11925096-3
Li	453,7	75763397+1	-13247420+4	31091224+4	53136198+4	-17200956+4
Li	1500	17605600+2	-16079135+4	76557059+4	-66172222+3	18139252+3
Li	2900	16569713+2	-12340070+4	68200101+4	-47294428-2	71588171-3
Li ₂ O	1000	12665079+2	-14598373+6	79773486+4	10798570+5	-30637895+4
Li ₂ O	1700	22603686+2	-14755188+6	13778965+5	36105302+4	-10356999+3
Li ₂ O	5300	35889219+2	-14330199+6	23999996+5	11302731-2	-10321541-3
LiH	961	29879174+1	-22703880+5	24038255+4	81912819+4	-13321270+4
LiH	2500	24710699+2	-22385000+5	16000001+5	-88440076-3	19177316-3
LiOH	744,3	10289887+2	-11899403+6	57552687+4	12490790+5	-40691395+4
LiOH	3300	36658734+2	-11989360+6	20739395+5	28722898-0	-42944222-1
LiF	1121,3	16852176+2	-14920192+6	85508784+4	34544650+4	-40986170+3
LiF	3400	28842907+2	-14638250+6	15170669+5	-28350624-0	38561377-1
LiCl	883	24011650+2	-10071881+6	96892459+4	32184537+4	-26356869+3
LiCl	3200	35494180+2	-98359465+5	15022034+5	-89272522+2	13230317+2
Na	370,97	16082077+2	-17030802+4	48357877+4	33218449+4	83866818+3
Na	1200	25812141+2	-18786932+4	89453994+4	-22735251+4	-39108633-3
Na	2300	22501705+2	-15009980+4	71099965+4	20389124-2	-16267008+3
NaF	1285	22771713+2	-13970458+6	98723287+4	24366115+4	-66012351-3
NaF	3600	33243567+2	-13638299+6	16399988+5	50000939-2	-39854790+1
NaCl	1073	29465127+2	-10193236+6	10975438+5	19575709+4	32849682-3
NaCl	3400	39689752+2	-98225002+5	16000004+5	-21263461-2	0
K	336,4	14974583+2	-14978126+4	30538061+4	70119957+4	98882368+3
K	1000	29072666+2	-18907889+4	88876933+4	-22955962+4	-16345713-3
K	2300	25964967+2	-15699993+4	72599987+4	79601290-3	-73944240+3
KF	1130	26954253+2	-13810133+6	10461417+5	28496918+4	-94412001-4
KF	3200	37276575+2	-13503399+6	15999998+5	67807689-3	62246339+3
KCl	1043	32833556+2	-10794374+6	11395932+5	97170639+3	45610148-3
KCl	3100	41530368+2	-10488400+6	16000005+5	-28221321-2	0
Rb	312	19587986+2	-16637892+4	39800309+4	57838141+4	22091418-4
Rb	2300	29091883+2	-16390000+4	75000001+4	-96748321-4	0
Cs	301,8	-12021047+2	57132785+3	-11141070+5	31356452+5	-14727443-0
Cs	2400	31045532+2	-17186030+4	75990495+4	67557112-0	

Максимальные погрешности аппроксимации термодинамических свойств газообразных веществ

Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии		Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии	
	n=7	n=9	n=7	n=9		n=7	n=9	n=7	n=9
O	-0,5	-0,3	-0,5	-0,2	BrO	1,0	1,2	-1,2	1,8
O ⁺	0,1	0,4	0,2	0,3	HBr	-1,4	1,2	-1,3	1,2
O ⁻	-0,3	-0,1	0,4	0,1	DBr	-1,1	1,2	-1,1	1,4
O ₂	-0,6	1,5	-1,2	-1,1	TBr	-0,6	1,0	-0,6	1,4
O ₂ ⁺	-1,5	-0,7	-1,5	-0,7	BrF	1,2	-0,9	-1,2	-1,0
O ₃	2,0	-1,5	-2,2	-1,5	BrCl	0,6	0,5	1,3	-0,8
H	0,1	-0,2	0,1	-0,1	J	0,3	-0,5	0,2	-0,6
H ⁺	0,1	-0,1	0,1	0,1	J ⁻	0,1	-0,1	0,1	0,1
H ⁻	0,1	-0,3	0,2	-0,3	J ₂	-0,5	1,6	-1,1	1,1
H ₂	0,3	-0,4	0,4	-0,4	JO	0,9	-0,7	1,1	-1,1
OH	-0,6	1,6	-0,7	1,5	HJ	-1,3	-0,8	1,4	-0,9
OH ⁺	-1,0	-2,3	2,6	0,7	DJ	-0,6	1,8	-0,7	1,9
OH ⁻	0,5	0,7	0,5	0,8	TJ	-0,5	-0,8	0,4	0,7
HO ₂	1,0	-3,6	1,0	-4,0	JF	1,0	-0,9	-1,1	-1,2
H ₂ O	-0,8	3,7	0,9	4,3	JCl	0,6	0,7	0,6	0,5
H ₂ O ₂	2,4	-1,7	-2,7	-0,3	JBr	-0,5	1,6	-1,2	1,2
H ⁺	-0,1	0,3	-0,1	0,3	S	-0,5	-0,2	-0,4	0,2
D	-0,1	-0,3	-0,1	-0,2	S ₂	1,5	-0,7	-1,6	0,4
D ₂	2,0	-6,4	4,1	-1,8	SO	1,0	-0,6	-1,2	-0,5
H ⁺ D	1,1	2,7	-2,7	1,6	SO ₂	1,2	0,8	-1,3	-0,8
OD	-1,5	-1,4	-1,8	-1,0	SO ₃	2,0	-1,2	-2,4	-1,1
D ₂ O	-1,6	1,0	1,6	0,9	S ₂ O	1,6	-0,8	-1,7	-1,0
H ⁺ DO	-1,2	0,6	1,2	0,8	HS	-2,2	1,0	-2,2	0,9
D ₂ O ₂	1,7	-1,4	-2,0	-0,6	H ₂ S	-1,7	1,2	-1,8	1,1
H ⁺ DO ₂	1,9	-1,5	-1,1	-0,3	SF	1,2	-1,4	-1,2	-0,9
T	-0,1	0,2	-0,1	0,1	SF ₂	1,8	0,7	-2,1	1,0
T ₂	-1,4	0,8	-1,4	1,0	SF ₄	2,8	-1,0	-3,5	-1,1
H ⁺ T	-0,7	-1,5	-0,7	-1,9	SF ₆	-3,4	-1,1	-4,6	-1,0
DT	-1,5	-0,6	-1,4	-0,8	SO ₂ F ₂	2,2	1,1	-2,6	1,1
OT	-1,5	-1,2	1,6	-1,3	SO ₂ F ₂	2,2	-1,6	-2,8	-1,7
T ₂ O	-1,4	0,4	1,6	0,4	N	0,2	0,2	0,2	-0,1
H ⁺ TO	-1,2	0,7	-1,1	0,7	N ⁺	-0,2	-0,6	-0,3	-0,6
DTO	-1,5	-0,7	1,6	-0,6	N ₂	-1,5	0,5	-1,6	0,5
He	0,1	0,2	0,1	0,2	N ₂ ⁺	-1,8	-0,5	-1,9	-0,5
Ne	0,1	-0,6	0,1	0,7	N ₃	-0,8	0,8	-0,9	0,9
Ar	0,1	-0,3	0,1	-0,3	NO	-1,4	-0,4	-1,3	-0,4
Kr	0,1	-0,2	0,1	0,2	NO ⁺	-1,6	0,3	-1,6	0,4
Xe	0,1	-0,1	0,1	0,2	NO ₂	0,7	-0,7	0,7	-0,7
F	-0,3	0,2	-0,3	0,3	N ₂ O	0,7	-0,5	-0,8	-0,9
F ⁻	0,1	-0,4	0,1	0,5	NH	-1,1	-1,1	-1,2	-0,9
F ₂	-1,2	-3,1	1,2	-3,2	NH ₂	-1,0	1,1	1,2	0,9
FO	1,0	-0,8	1,1	-0,8	NH ₃	-0,8	0,7	1,1	0,8
F ₂ O	1,9	1,3	-2,1	1,1	N ₂ H ₄	1,4	-1,0	-1,7	-0,3
HF	0,8	1,9	-0,6	1,6	HNO	-0,3	0,6	-0,2	0,6
DF	-1,3	1,7	-1,6	1,3	NF	1,0	1,3	-1,2	1,3
TF	-1,6	1,0	1,6	0,7	NF ₂	1,9	0,7	-2,2	1,1
Cl	1,5	-0,5	1,5	-0,6	NF ₃	2,8	-0,7	-3,6	-0,7
Cl ⁻	0,1	0,3	0,1	0,5	FNO	0,7	0,3	-0,8	0,6
Cl ₂	0,7	0,9	-0,8	-0,5	NS	-0,7	-3,2	0,6	-3,1
ClO	1,1	0,9	-1,2	0,8	P	-0,6	0,4	-0,6	0,4
ClO ₂	1,8	-1,5	-2,0	-1,4	P ₂	1,1	-1,1	1,6	-1,5
Cl ₂ O	1,6	-0,6	-1,8	-0,6	P ₄	1,8	-0,5	-2,1	-0,6
HCl	-1,5	1,5	-1,8	1,8	PO	-0,6	-1,1	-0,8	-1,2
DCl	-1,2	-0,4	1,3	-1,3	P ₄ O ₆	3,3	1,1	-4,2	-1,0
TCl	-0,9	-0,8	-0,9	-0,8	P ₄ O ₈	3,2	-1,1	-4,3	-0,9
HOCl	1,0	1,1	-1,1	1,2	P ₄ O ₁₀	0,2	-1,3	-4,2	-1,2
ClF	1,0	-0,2	-1,0	0,3	PH	-1,3	0,6	1,4	0,5
Br	-0,5	0,9	-0,5	0,9	PF	1,0	-0,7	-1,2	-0,6
Br ⁻	0,1	-0,3	0,1	-0,2	PF ₂	1,9	-1,2	-2,2	-1,0
Br ₂	0,5	0,8	-1,2	-0,5	PF ₃	2,4	1,0	-2,9	0,9

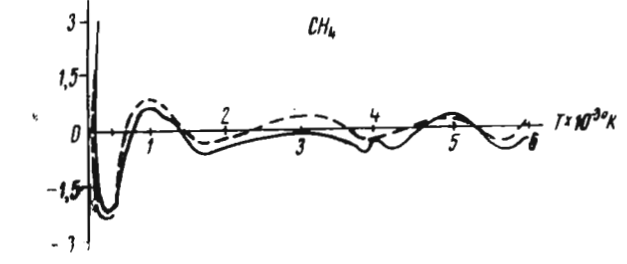
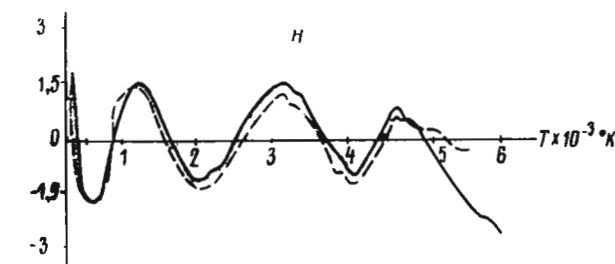
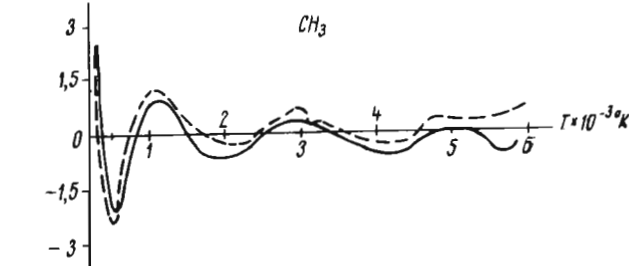
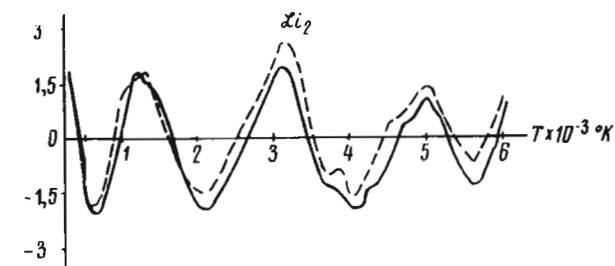
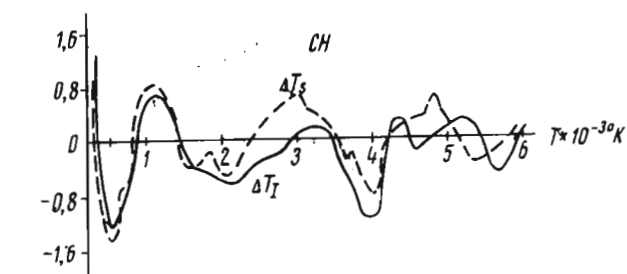
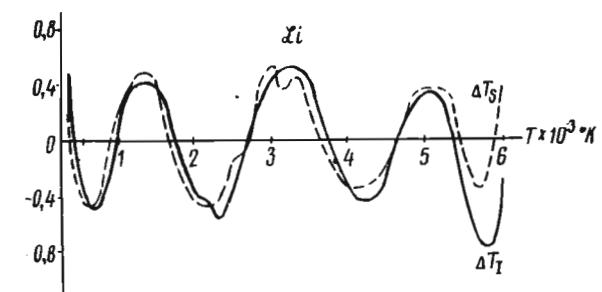
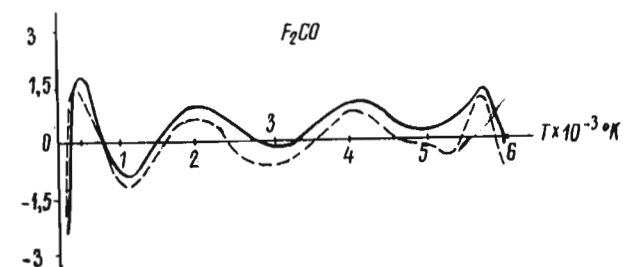
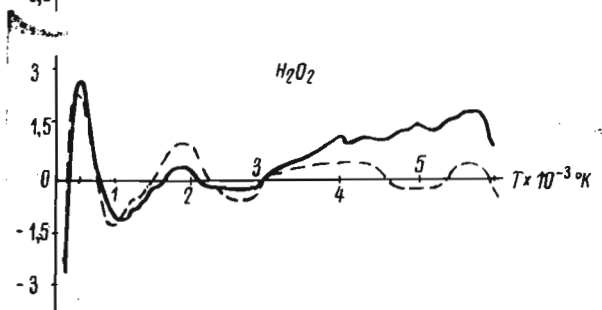
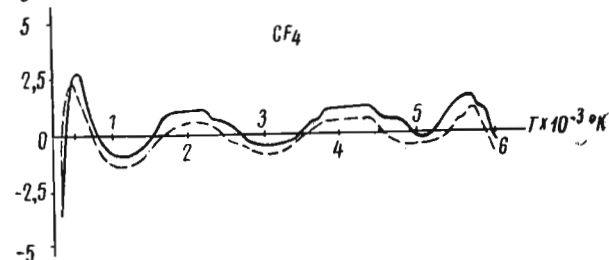
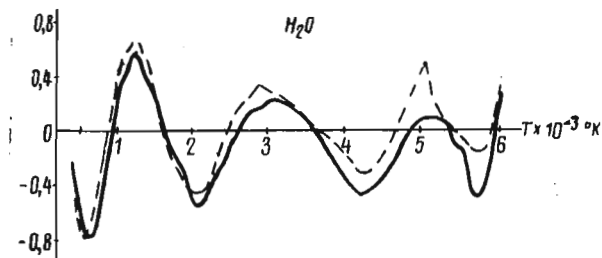
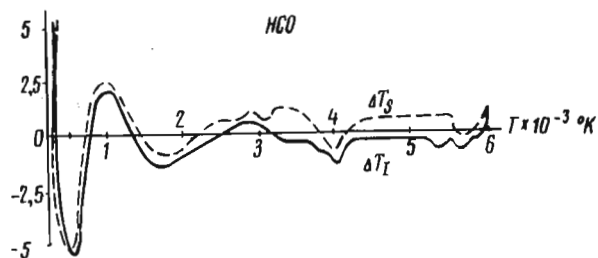
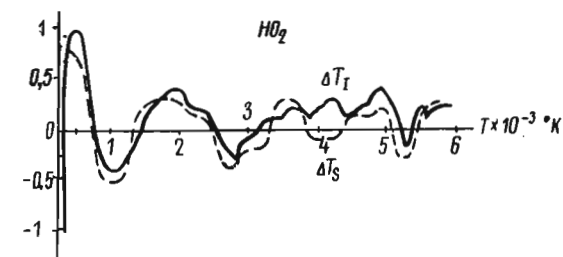
Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии		Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии	
	n=7	n=9	n=7	n=9		n=7	n=9	n=7	n=9
PF ₅	3,4	-0,9	-4,4	-0,9	CClBr ₃	0,7	0,4	0,6	-0,3
POF ₃	2,5	0,5	-3,1	0,6	CH ₂ ClBr	0,4	0,3	0,4	0,2
PCl ₁	0,9	-0,5	-0,9	-0,5	CHCl ₂ Br	0,6	0,4	0,6	0,4
PCl ₂	1,3	-1,1	-1,4	-1,1	CHClBr ₂	0,7	-0,2	0,6	0,2
PCl ₃	1,5	-0,4	-1,6	-0,5	CF ₂ ClBr	2,3	-0,8	-2,7	0,7
POCl ₁	1,5	0,6	-1,8	0,5	CFCl ₂ Br	2,0	-1,3	-2,4	-1,2
PS	0,6	1,4	0,8	0,5	CFCIBr ₂	1,8	0,4	-2,1	0,7
PN	-0,5	-0,9	-1,2	-1,7	CHFCIBr	1,8	-0,6	-2,3	-0,9
C	-0,2	0,2	-0,2	0,2	CH ₃ J	0,2	0,3	-0,2	0,3
C ⁺	-0,2	-1,1	0,1	-0,8	CH ₂ J ₂	0,7	-0,2	0,6	0,2
C ₂	-4,1	-0,5	-4,3	-0,4	CHJ ₃	0,6	-0,2	0,6	0,2
C ₃	0,8	0,7	-0,9	0,5	CF ₃ J	2,3	-1,6	-2,6	-1,6
CO	-1,4	0,4	-1,5	0,4	CF ₂ J ₂	1,8	-1,0	-2,1	1,0
CO ⁺	-1,4	0,5	-1,5	-0,5	CH ₂ FJ	1,1	-1,2	-1,4	-1,5
CO ₂	0,8	-2,2	2,5	0,5	CHF ₂ J	1,5	-0,9	-1,8	-0,8
C ₂ O ₂	-0,9	0,9	-1,3	0,8	CH ₂ ClJ	0,5	-0,2	0,5	0,2
CH	-1,4	2,5	1,3	2,9	CH ₂ BrJ	0,6	-0,3	0,6	0,2
CH ₂	0,3	-0,4	-0,3	-0,4	CF ₂ ClJ	2,0	-1,4	-2,4	-1,5
CH ₃	-2,2	0,8	2,5	0,8	CF ₂ BrJ	1,9	-1,0	-2,2	-1,2
CH ₄	-2,4	0,4	2,9	-0,4	CS	0,7	1,8	0,6	1,6
HCO	-2,1	-0,4	-2,2	-0,3	CS ₂	1,2	0,7	-1,4	0,8
H ₂ CO	-1,7	0,6	1,8	0,7	COS	1,1	-0,6	-1,4	-0,5
CF	-0,9	-1,2	1,4	1,0	CN	-1,8	-1,2	-1,8	0,5
CF ₂	1,2	-0,9	-1,3	0,9	HCN	1,3	2,2	-1,4	1,6
CF ₃	2,6	-1,2	-3,2	-1,2	FCN	0,5	0,9	-0,5	0,8
CF ₄	2,8	0,9	-3,6	-1,0	CP	1,8	1,9	-2,0	2,0
FCO	-0,5	1,7	0,7	0,9	C ₂ H	0,4	-0,8	0,4	-0,8
F ₂ CO	1,9	-2,0	-2,4	-2,2	C ₂ H ₂	-2,4	-6,1	-2,6	6,6
CHF	-0,8	1,3	0,7	1,1	C ₂ H ₄	0,6	0,4	-0,7	-0,4
CH ₂ F	-0,8	0,6	-0,7	0,6	C ₂ F	0,4	0,6	0,5	0,6
CH ₃ F	-1,1	0,7	-1,1	1,1	C ₂ F ₂	0,8	-0,5	-0,9	-0,6
CHF ₂	1,1	0,8	-1,2	0,7	C ₂ F ₃	1,8	-0,9	-2,2	-1,0
CH ₂ F ₂	0,8	-1,2	-0,9	-0,9	C ₂ HF	1,1	-0,4	-1,2	-0,5
CHF ₃	2,1	-1,9	-2,6	1,6	C ₂ H ₂ F	-1,5	-0,4	-2,1	-0,5
HFCO	0,8	0,8	-1,0	0,6	C ₂ H ₂ F ₂	-2,1	-0,8	-2,8	0,7
CCl	0,8	-0,9	-0,9	-0,6	C ₂ HF ₂	1,9	1,2	-2,4	-1,0
CCl ₂	1,7	-1,2	-1,9	-1,1	C ₂ Cl	1,8	0,6	-2,1	0,6
CCl ₃	2,0	-0,4	-2,3	-0,5	C ₂ H ₂ Cl	1,5	-0,9	-2,0	-0,5
CCl ₄	1,8	0,7	-2,2	0,9	C ₂ H ₂ Cl ₂	1,9	-0,4	-2,5	-0,5
CICO	0,6	-1,4	0,5	-1,5	C ₂ HCl ₃	1,8	0,6	-2,2	0,6
Cl ₂ CO	1,5	0,8	-1,8	0,8	C ₂ F ₂ Cl	1,8	-1,2	-2,2	-1,2
CH ₂ Cl	0,3	-0,4	0,3	0,3	C ₂ F ₂ Cl ₂	1,9	-0,8	-2,3	-0,8
CH ₂ Cl ₂	1,4	-0,3	-1,7	0,5	C ₂ FCI ₃	1,8	-1,1	-2,1	-1,0
CHCl ₂	1,8	0,6	-2,3	1,0	C ₂ H ₂ FCI	1,8	0,3	-2,5	-0,3
CF ₂ Cl	2,6	-1,1	-3,3	-1,1	C ₂ HF ₂ Cl	2,0	-1,1	-2,5	1,2
CF ₃ Cl ₂	2,5	-1,0	-2,9	0,6	C ₂ HFCl ₂	1,7	-0,9	-2,2	0,8
CFCl ₃	2,2	0,6	-2,6	0,6	C ₂ N ₂	0,4	0,5	-0,5	0,5
FCICO	1,8	-0,5	-2,2	0,4	Si	-0,4	-0,9	-0,4	0,6
CH ₂ FCI	1,2	-1,0	-1,5	-0,8	Si ₂	1,9	2,6	2,2	-2,3
CHF ₂ Cl	2,0	-1,0	-2,5	-1,1	SiO	0,7	1,1	-0,7	0,9
CHFCI ₂	2,1	-0,8	-2,4	-0,8	SiO ₂	2,1	-1,3	-2,2	-0,9
CBr ₄	0,6	-0,2	0,6	-0,3	SiH	-1,5	1,0	-1,5	1,0
CH ₂ Br	0,3	-1,0	0,6	-0,7	SiF	1,8	-1,0	1,9	-1,3
CH ₂ Br ₂	0,6	0,3	0,6	0,2	SiF ₂	1,8	-0,9	-2,0	-0,9
CHBr ₃	0,6	-0,3	0,6	0,3	SiF ₃	2,4	-0,8	-2,8	-0,8
CF ₂ Br	2,4	-1,1	-2,9	-1,1	SiF ₄	2,3	-0,8	-2,8	-0,8
CF ₃ Br ₂	2,0	0,8	-2,4	0,9	SiCl	0,9	-1,9	0,9	-1,5
CFBr ₃	1,7	0,6	-1,9	0,6	SiCl ₂	1,3	0,6	-1,4	0,4
CH ₂ FBBr	1,3	-0,9	-1,5	-0,8	SiCl ₃	1,4	-0,4	-1,6	-0,5
CHF ₂ Br	1,9	-0,9	-2,2	-0,8	SiCl ₄	1,5	0,5	-1,6	-0,5
CHFBBr ₂	1,7	-1,1	-2,0	-1,0	SiN	0,9	1,7	-1,0	-1,9
CCl ₂ Br	0,8	0,3	0,8	0,3	SiC	-1,3	1,5	-1,4	-2,1
CCl ₃ Br ₂	0,7	0,2	0,7	0,2	SiC ₂	0,9	0,7	-1,2	0,7

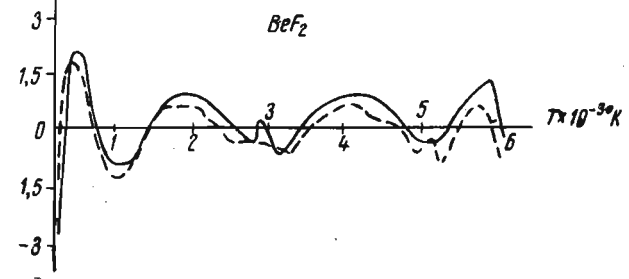
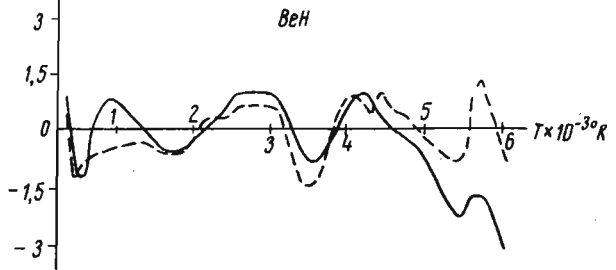
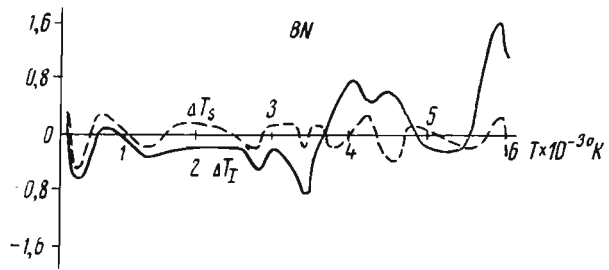
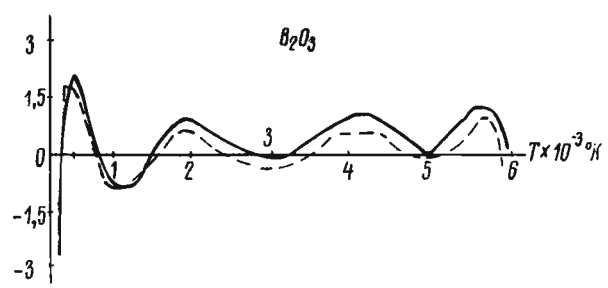
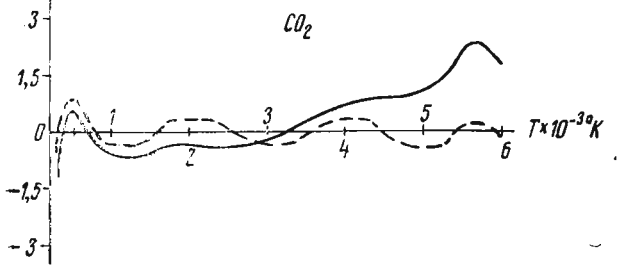
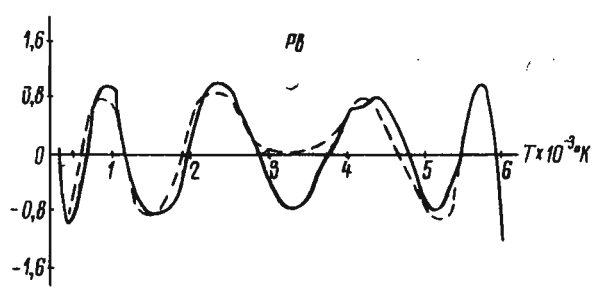
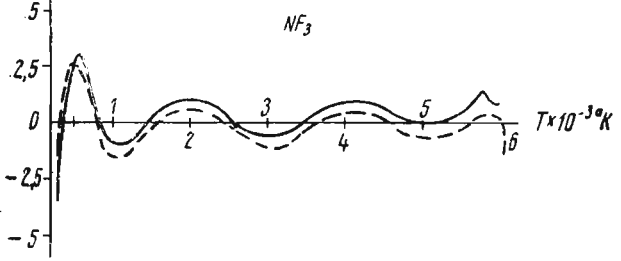
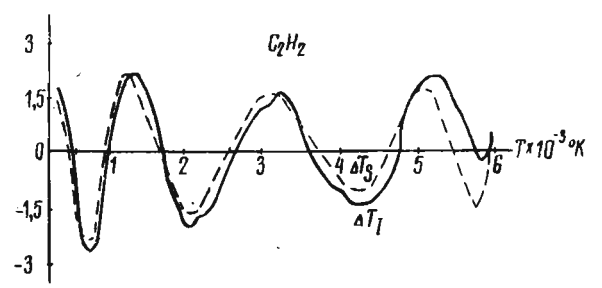
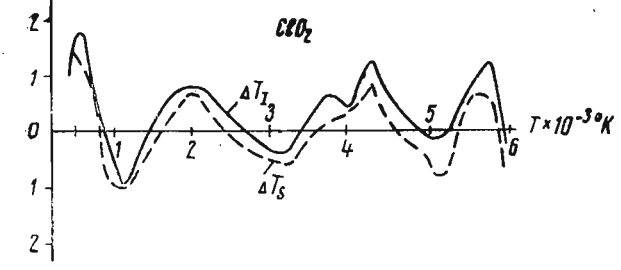
Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии		Формула вещества	Максимальная погрешность энтальпии		Максимальная погрешность энтропии	
	n=7	n=9	n=7	n=9		n=7	n=9	n=7	n=9
Si ₂ C	1,5	-0,7	-1,7	0,5	BeF ₂	2,1	-1,4	-2,6	-1,4
Pb	-1,3	-3,3	-1,3	-3,2	BeCl	1,1	0,6	1,1	-0,6
PbO	1,2	-1,2	-1,2	-0,7	BeCl ₂	1,8	-1,3	-2,1	-1,4
PbF	0,7	0,8	-0,7	0,9	BeN	0,7	0,8	0,6	0,9
PbF ₂	1,1	0,4	-1,2	0,5	Mg	0,3	-0,8	0,4	-1,0
Hg	-0,1	-0,2	0,1	-0,2	Mg ⁺	0,1	0,3	0,1	0,3
HgF	0,9	-2,5	-0,7	-2,5	MgO	-2,3	4,9	-2,2	4,9
Zr	3,6	3,2	3,5	3,1	MgH	-0,6	-1,4	-0,7	-1,1
ZrO	-3,2	-1,2	-2,8	1,3	MgF	1,0	1,0	-1,2	0,9
ZrO ₂	1,7	-1,0	-2,0	-0,8	MgF ₂	1,9	-0,9	-2,2	-0,9
B	0,2	-0,6	0,1	-0,6	MgCl	0,7	-1,6	-0,8	-1,8
B ₂	0,9	-2,1	-1,1	-2,1	MgCl ₂	1,1	0,5	-1,3	0,8
BO	-1,1	1,0	-1,1	0,9	MgN	1,0	-0,6	-1,2	0,7
BO ₂	1,6	-1,7	-1,8	-1,1	Ca	0,5	0,6	0,5	0,6
B ₂ O ₂	-0,5	0,5	-0,6	0,4	Ca ⁺	-0,6	0,9	-0,6	0,8
B ₂ O ₃	1,9	-1,0	-2,6	-0,9	CaO	0,9	-0,5	0,9	0,4
BH	-1,4	1,5	-1,4	1,4	S	-0,9	1,3	-1,0	1,3
HBO	-0,4	0,7	0,3	0,9	S ⁺	0,4	0,6	-0,3	0,6
HBO ₂	0,8	-0,8	-0,9	-0,8	SO	0,9	-0,6	-1,0	-0,6
H ₂ BO ₃	-0,7	-1,6	1,2	-0,4	Ba	5,1	-5,9	-5,5	-5,8
BF	-0,5	1,1	0,5	1,0	Ba ⁺	6,5	2,3	6,6	2,4
BF ₂	0,9	-1,6	-0,9	1,1	BaO	1,0	-1,4	-1,1	-1,2
BF ₃	1,9	-1,4	-2,4	-1,3	Li	-0,5	2,5	-0,8	2,4
BFO	0,6	0,5	-0,7	0,4	Li ⁺	0,1	-0,3	1,3	-0,3
BCl	1,0	1,1	-1,3	-0,5	Li ₂	2,4	-2,6	-2,2	-2,7
BCl ₂	1,5	-1,6	-1,7	-1,4	LiO	1,1	-0,8	-1,2	0,5
BCl ₃	1,8	-1,0	-2,1	-0,9	Li ₂ O	1,9	-1,2	-2,1	-1,3
BN	-0,5	-3,1	1,6	-1,8	LiH	-0,8	-1,5	0,6	-1,1
Al	-0,4	0,4	0,3	0,4	LiOH	1,4	0,9	1,4	-0,3
Al ⁺	0,1	-0,5	0,1	-0,5	LiF	1,1	1,6	-1,2	2,0
Al ₂	0,7	-1,2	0,9	-1,5	LiCl	0,8	-0,6	-0,9	0,5
AlO	1,1	-0,9	-1,1	-0,8	Na	0,6	1,1	-1,0	0,6
Al ₂ O	1,5	-1,1	-1,7	-1,7	Na ⁺	0,1	-0,5	0,3	0,6
AlH	-0,9	-0,9	-1,0	-1,0	NaF	0,8	0,9	-0,9	1,0
AlF	1,0	0,8	-1,1	1,1	NaCl	0,7	1,4	1,0	1,7
AlF ₂	1,6	-1,1	-1,8	-0,9	K	-1,8	2,8	-2,7	-1,0
AlF ₃	2,0	-0,7	-2,3	0,7	K ⁺	0,1	1,0	0,1	1,0
AlCl	0,7	1,0	-0,8	1,2	KF	0,6	1,3	-0,6	1,5
AlCl ₂	0,9	-0,2	-1,1	-0,2	KCl	0,5	1,4	-0,9	-0,6
AlCl ₃	1,2	-0,5	-1,3	-0,4	Rb	-1,5	3,3	-3,7	1,0
AlN	1,0	-0,6	1,0	0,6	Rb ⁺	0,1	0,3	0,1	0,3
Be	0,3	0,5	0,3	0,9	CS	1,4	5,1	-6,2	-1,5
BeO	-0,8	-1,3	0,8	0,9	CS ⁺	0,1	-0,5	0,1	-0,5
BeH	-1,6	3,4	-3,4	-2,0	e ⁻	0,1	-0,2	0,1	-0,1
BeF	0,6	-1,4	-1,0	-1,4					

Максимальные погрешности аппроксимации термодинамических свойств конденсированных веществ

Вещество	Диапазон температур °K	Максимальная погрешность		Вещество	Диапазон температур °K	Максимальная погрешность	
		ΔT_f	ΔT_s			ΔT_f	ΔT_s
C	293,15—900	0,3	—0,6	BeCl ₂	678—1200	0	0,01
C	900—2000	0,2	—0,6	Mg	293,15—923	—0,1	—0,9
C	2000—5000	—0,5	—0,6	Mg	923—2400	—0,01	—0,1
C	5000—6000	0	0,3	MgO	293,15—1400	1,5	1,5
Si	293,15—900	0,6	0,7	MgO	1400—3075	—0,8	—0,9
Si	900—1690	—0,1	—0,1	MgO	3075—4800	0	0,1
Si	1690—5800	0	—0,5	MgF ₂	293,15—800	0,2	0,3
SiO ₂	293,15—848	0,4	0,5	MgF ₂	800—1536	0,03	0,05
SiO ₂	848—1140	0,02	—0,02	MgF ₂	1536—5000	—0,01	—0,08
SiO ₂	1140—1743	0,04	0,03	MgCl ₂	293,15—987	0,5	0,5
SiO ₂	1743—2001	—0,01	—0,05	MgCl ₂	987—3700	0,02	—0,07
SiO ₂	2001—4900	0	0,1	Ca	293,15—713	—0,04	—0,06
SiC	293,15—700	—0,4	—0,3	Ca	713—1122	0,02	—0,05
SiC	700—1800	0,2	—0,2	Ca	1122—3400	—0,01	0,2
SiC	1800—3100	0,02	—0,1	CaO	293,15—1000	1,2	1,3
Pb	293,15—600,6	0,04	—0,05	CaO	1300—2860	0,4	0,5
Pb	600,6—1200	—0,07	—0,05	CaO	2860—6000	0	0,2
Pb	1200—3600	0	—0,3	Sr	293,15—862	—0,04	—0,03
PbO	293,15—762	—0,02	—0,03	Sr	862—1043	0,01	—0,2
PbO	762—1170	0,01	—0,03	Sr	1043—3100	0,1	—0,2
PbO	1170—2900	0	—0,1	SrO	293,15—1200	1,1	1,2
PbF ₂	293,15—720	0,02	—0,01	SrO	1200—2730	—0,04	—0,08
PbF ₂	720—1095	—0,002	0,02	SrO	2730—6000	0	0,2
PbF ₂	1095—2900	0	0,06	Ba	293,15—6430	—0,03	0,06
Zr	293,15—1136	0,8	0,9	Ba	643—983	0	—0,03
Zr	1136—2128	0,02	0,1	Ba	983—3900	0,04	0,2
Zr	2128—6000	0	—0,4	BaO	293,15—1200	1,2	1,3
ZrO ₂	293,15—800	0,3	0,4	BaO	1200—2196	0,02	0,06
ZrO ₂	800—1478	0,05	—0,1	BaO	2196—6000	0	0,1
ZrO ₂	1478—2950	0,01	—0,06	Li	293,15—453	0	0,2
ZrO ₂	2950—6000	0	0,1	Li	453—1500	—0,9	—0,9
B	293,15—1000	1,8	2,2	Li	1500—2900	0	0,1
B	1000—2500	—0,5	—0,5	Li ₂ O	293,15—1000	0,9	1,1
B	2500—5600	0	0,5	Li ₂ O	1000—1700	—0,01	0,02
B ₂ O ₃	293,15—723	—0,05	0,1	Li ₂ O	1700—5300	0	0,1
B ₂ O ₃	723—3300	—0,01	—0,08	LiH	293,15—961	0,5	0,7
BN	293,15—1000	1,2	1,3	LiH	961—2500	0	—0,1
BN	1000—3000	—0,03	0,09	LiOH	293,15—744	0,1	0,2
BN	3000—4500	0	0,1	LiOH	744—3300	—0,006	0,4
Al	293,15—932	—0,07	0,1	LiF	293,15—1121	1,3	1,4
Al	932—4300	—0,02	0,3	LiF	1121—3400	0,004	—0,1
Al ₂ O ₃	293,15—900	0,7	0,9	LiCl	293,15—883	0,08	0,07
Al ₂ O ₃	900—2303	—0,1	—0,2	LiCl	883—3200	—0,06	0,7
Al ₂ O ₃	2303—6000	—0,004	0,1	Na	293,15—370	0	0,04
AlF ₃	293,15—727	—0,1	—0,1	Na	370—1200	—0,2	—0,2
AlF ₃	727—1600	—0,01	—0,03	Na	1200—2300	0	0,1
AlF ₃	1600—2300	0	0,02	NaF	293,15—1285	0,2	0,2
AlCl ₃	293,15—465	0	—0,02	NaF	1285—3600	0	—0,1
AlCl ₃	465—1000	0,004	—0,007	NaCl	293,15—1073	—0,02	0,03
AlN	293,15—800	0,6	0,8	NaCl	1073—3400	0	—0,1
AlN	800—2700	—1,2	—1,4	K	293,15—336	0	—0,07
AlN	2700—4000	0	—0,1	K	336—1000	0,06	0,1
Be	293,15—900	0,8	0,9	K	1000—2300	0	0,1
Be	900—1556	0,1	—0,3	KF	293,15—1130	0,9	1,0
Be	1556—4400	—0,04	—0,3	KF	1130—3200	0	0,08
BeO	293,15—900	1,1	1,3	KCl	293,15—1043	—0,3	—0,3
BeO	900—2821	—0,6	—0,6	KCl	1043—3400	0	—0,07
BeO	2821—6000	0	—0,2	Rb	293,15—312	0	—0,03
BeF ₂	293,15—1076	0,8	0,9	Rb	312—2300	0	0,1
BeF ₂	1076—2300	0	0,04	Cs	293,15—301	0	—0,03
BeCl ₂	293,15—678	—0,05	0,03	Cs	301—2400	—0,02	0,1

Графики погрешностей аппроксимации термодинамических свойств некоторых индивидуальных веществ





СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ НАИМЕНОВАНИЙ ЖУРНАЛОВ И СЕРИЙНЫХ ИЗДАНИЙ

(Принят по Указателю сокращений и полных названий научной и технической литературы. АН СССР, Москва, 1957)

- Атомная энергия — Атомная энергия (СССР)
Вест. АН КазССР — Вестник Академии наук Казахской ССР (СССР)
Вест. АН СССР — Вестник Академии наук СССР (СССР)
Вест. Моск. ун-та. Сер. мат., механ., астрономия, физ., химия — Вестник Московского университета. Серия математика, механика, астрономия, физика, химия (СССР)
Вопр. ракетной техники — Вопросы ракетной техники (СССР)
Газ. пром-сть — Газовая промышленность (СССР)
Докл. АН БССР — Доклады Академии наук БССР (СССР)
Докл. АН СССР — Доклады Академии наук СССР (СССР)
Ж. вычисл. матем. и матем. физ. — Журнал вычислительной математики и математической физики (СССР)
Ж. геофизики — Журнал геофизики (СССР)
Ж. неорган. химии — Журнал неорганической химии (СССР)
Ж. прикл. механ. и теор. физ. — Журнал прикладной механики и теоретической физики (СССР)
Ж. прикл. химии — Журнал прикладной химии (СССР)
Ж. техн. физ. — Журнал технической физики (СССР)
Ж. физ. химии — Журнал физической химии (СССР)
Ж. эксперим. и теор. физ. — Журнал экспериментальной и теоретической физики (СССР)
Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н. — Известия Академии наук БССР. Серия физико-технических наук. Весті Академії наук Беларускай Совецкай Соцыялістычнай Рэспублікі (СССР)
Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. н. — Известия Академии наук БССР. Серия физико-энергетических наук. Весті Академії наук БССР. Серия фізіка — энергетычных навук (СССР)
Изв. АН СССР. Сер. механ. жидкости и газа — Известия Академии наук СССР. Механика жидкости и газа (СССР)
Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Сер. «Механика и машиностроение» — Известия Академии наук СССР. Отделение технических наук. Серия «Механика и машиностроение» (СССР)
Изв. АН СССР. Сер. геофиз. — Известия Академии наук СССР. Серия геофизическая (СССР)
Изв. АН СССР. Сер. физ. — Известия Академии наук СССР. Серия физическая (СССР)
Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиационная техника» (СССР)
Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Машиностроение» — Известия высших учебных заведений СССР. «Машиностроение» (СССР)
Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ» — Известия высших учебных заведений СССР. «Нефть и газ» (СССР)
Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Химия и химич. технология» — Известия высших учебных заведений СССР. «Химия и химическая технология» (СССР)
Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Энергетика» — Известия высших учебных заведений СССР «Энергетика» (СССР)
Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. н. — Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия технических наук (СССР)
Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н. — Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук (СССР)
Измерит. техника — Измерительная техника (СССР)
Инженерно-физический ж. — Инженерно-физический журнал (СССР)
Инженерный ж. — Инженерный журнал (Отделение технических наук и Институт механики Академии наук СССР) (СССР)
Научн. зап. Одесск. политехн. ин-т — Научные записки (Одесский политехнический институт) (СССР)
Прикл. матем. и механ. — Прикладная математика и механика. Институт механики Академии наук СССР (СССР)
Прикл. механ. и теор. физ. — Прикладная механика и теоретическая физика (СССР)
Ракетная техника — Ракетная техника (США, русский перевод)
Ракетная техника и космонавтика — Ракетная техника и космонавтика (США, русский перевод)
Теор. основы хим. технол. — Теоретические основы химической технологии (СССР)
Теплопередача — Теплопередача (США, русский перевод)
Теплофизика высоких температур — Теплофизика высоких температур (СССР)
Теплоэнергетика — Теплоэнергетика (СССР)
Тр. ВВИА им. Н. Е. Жуковского — Труды Военно-воздушной инженерной Академии имени Н. Е. Жуковского (СССР)
Тр. Казанск. авиац. ин-та — Труды Казанского авиационного института (СССР)
Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та — Труды Казанского химико-технологического института им. С. М. Кирова (СССР)
Тр. Ленингр. гидрометеорол. ин-та — Труды Ленинградского гидрометеорологического института (СССР)
Тр. Новочерк. политехн. ин-та — Труды Новочеркасского политехнического института имени Серго Орджоникидзе (СССР)
Тр. Уральского политехн. ин-та — Труды Уральского политехнического института имени С. М. Кирова (СССР)
Успехи физ. наук. — Успехи физических наук (СССР)
Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та — Ученые записки. Московский областной педагогический институт имени Н. К. Крупской (СССР)
Физика горения и взрыва — Физика горения и взрыва (СССР)

Acta chem. scand. — Acta chemica Scandinavica (Дания)
 Acta phys. sinica — Acta physica sinica (Китай)
 Acta techn. (CSR) — Acta technica (Чехословакия)
 Advances Phys. — Advances in Physics (Англия)
 Aeronaut. Res. Council Current Papers — Aeronautical Research Council Current Papers (Англия)
 Aeronaut. Res. Council Repts and Mem. — Aeronautical Research Council Reports and Memoranda (Англия)
 Afinidad — Afinidad (Испания)
 AIAA Bull. — AIAA Bulletin (США)
 AIAA Journal — AIAA Journal (США)
 AIAA Paper — AIAA Paper (США)
 A.I.Ch.E. Journal — American Institute of Chemical Engineers Journal (США)
 Amer. J. Phys. — American Journal of Physics (США)
 An. Real soc. esp. fis. y quim. Ser. B — Anales de la Real sociedad española de física y química. Ser. B — química (Испания)
 Analyt. Chem. — Analytical Chemistry (США)
 Ann. N. Y. Acad. Sci. — Annals of the New York Academy of Sciences (США)
 Ann. Phys. (USA) — Annals of Physics (США)
 Appl. Scient. Res. A — Applied Scientific Research. Section — Mechanics, Heat, Chemical Engineering, Mathematical Methods (Нидерланды)
 ARS Journal — American Rocket Society Journal (США)
 ARS Preprint — American Rocket Society Preprint (США)
 Astrophys. J. — The Astrophysical Journal (США)
 Austral. J. Chem. — Australian Journal of Chemistry (Австралия)
 Ber. Bunsenges. phys. Chem. — Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (ФРГ)
 Brennstoff — Chemie — Brennstoff — Chemie (ФРГ)
 Brennstoff — Wärme — Kraft — Brennstoff — Wärme — Kraft (ФРГ)
 Brit. Chem. Engng — British Chemical Engineering (Англия)
 Brit. J. Appl. Phys. — British Journal of Applied Physics (Англия)
 Bull. Acad. polon. sci. Cl. III — Bulletin de l'Académie polonaise des sciences. Troisième classe: mathématique, astronomie, physique, chimie, géologie et géographie (Польша)
 Bull. Chem. Res. Inst. Non — Aqueous Solut. Tohoku Univ. — Bulletin of the Chemical Research Institute of Non — Aqueous Solutions. Tohoku University (Япония)
 Canad. J. Chem. Engng — Canadian Journal of Chemistry Engineering (Канада)
 Canad. J. Phys. — Canadian Journal of Physics (Канада)
 Chem. Age India — Chemical Age of India (Индия)
 Chem. Engng — Chemical Engineering (США)
 Chem. Engng — Chemical Engineering (Япония)
 Chem. and Engng News — Chemical and Engineering News (США)
 Chem. Engng Progr. Sympos. Series — Chemical Engineering Progress Symposium Series (США)
 Chem. Engng Sci. — Chemical Engineering Science (Англия)
 Chem. Factory — Chemical Factory (Япония)
 Chem.-Ing.-Techn. — Chemie-Ingenieur-Technik (ФРГ)
 Chem. listy — Chemické listy (Чехословакия)
 Chem. N.Z. J.N.Z. Inst. Chem. — Chemistry in New Zealand. Journal of the New Zealand Institute of Chemistry (Новая Зеландия)
 Chem. Phys. Letters — Chemical Physics Letters (Нидерланды)
 Chem. stosow. Ser. A — Chemia stosowana. Seria A. Technologia chemiczna (Польша)
 Collect. czechosl. chem. commun. — Collection czechoslovak chemical communications (Чехословакия)

Combustion and Flame — Combustion and Flame (Англия)
 Cryogenics — Cryogenics (Англия — США)
 Dechema Monogr. — Dechema Monographien (ФРГ)
 Entropie — Entropie. Revue scientifique et technique de thermodynamique (Франция)
 Forsch. Geb. Ingenieurwesens — Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens (ФРГ)
 Gas, Wasser, Wärme — Gas, Wasser, Wärme (Австрия)
 Génie chim. — Génie chimique (Франция)
 Indian J. Phys. — Indian Journal of Physics and Proceedings of the Indian Association for the Cultivation of Science (Индия)
 Indian J. Pure Appl. Phys. — Indian Journal of Pure and Applied Physics (Индия)
 Indian J. Technol. — Indian Journal of Technology (Индия)
 Industr. and Engng Chem. — Industrial and Engineering Chemistry (США)
 Industr. and Engng Chem. Fundament. — Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals (США)
 Industr. Chemist — The Industrial Chemist and Chemical Manufacturer (Англия)
 Industr. Engng Chem. Process Design and Developm. — Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development (США)
 Internat. J. Engng Sci. — International Journal of Engineering Science (Англия)
 Internat. J. Heat and Mass Transfer — International Journal of Heat and Mass Transfer (Англия)
 J. Amer. Ceram. Soc. — Journal of the American Ceramic Society (США)
 J. Appl. Phys. — Journal of Applied Physics (США)
 J. Brit. Interplanet. Soc. — Journal of the British Interplanetary Society (Англия)
 J. Chem. and Engng Data — Journal of Chemical and Engineering Data (США)
 J. Chem. Phys. — The Journal of Chemical Physics (США)
 J. chim. phys. et phys.-chim. biol. — Journal de chimie physique et de physico-chimie biologique (Франция)
 J. Fluid Mech. — Journal of Fluid Mechanics (Англия)
 J. Franklin Inst. — Journal of the Franklin Institute (США)
 J. Inst. Fuel — Journal of the Institute of Fuel (Англия)
 J. Molec. Spectrosc. — Journal of Molecular Spectroscopy (США)
 J. Phys. (Gr. Brit.) — Journal of Physics (Англия)
 J. Phys. Chem. — The Journal of Physical Chemistry (США)
 J. Res. Nat. Bur. Standards — Journal of Research of the National Bureau of Standards (США)
 J. Spacecraft and Rockets — Journal of Spacecraft and Rockets (США)
 J. Wash. Acad. Sci. — Journal of the Washington Academy of Sciences (США)
 Jet Propuls. — Jet Propulsion (США)
 Molecular Phys. — Molecular Physics (Англия)
 NASA Rept. — NASA Reports (США)
 NASA Techn. Note — NASA Technical Note (США)
 NASA Techn. Rept. — NASA Technical Report (США)
 Nuovo cemento — Il nuovo cemento (Италия)
 Paper Amer. Soc. Mech. Engrs — Paper American Society of Mechanical Engineers (США)
 Philos. Mag. — The Philosophical Magazine (Англия)
 Phys. Fluids — The Physical of Fluids (США)
 Phys. letters — Physics letters (Голландия)
 Phys. Rev. — The Physical Review (США)
 Physica — Physica (Нидерланды)
 Planet. and Space Sci. — Planetary and Space Science (Англия)
 Prace Komis. mat.-przyrodn. Poznań. towarz. przyjaciół nauk — Prace Komisji matematyczno-przyrodniczej. Poznańskie towarzystwo przyjaciół nauk (Польша)

Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. — Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (США)

Proc. Nat. Inst. Sci. India. — Proceedings of the National Institute of Sciences of India (Индия)

Proc. Phys. Math. Soc., Japan — Proceedings of the Physical Mathematics Society, Japan (Япония)

Proc. Phys. Soc. A, B — The Proceedings of the Physical Society, Section A and B (Англия)

Proc. Roy. Soc. A. — Proceedings of the Royal Society. Series A — Mathematical and Physical Sciences (Англия)

Rech. aéronaut. — La recherche aéronautique (Франция)

Rech. aérosp. — Recherche aérospatiale (Франция)

Rept Transp. Techn. Res. Inst. — Report of Transportation Technical Research Institute (Япония)

Repts Progr. Phys. — Reports on Progress in Physics (Англия)

Rev. éner. prim. — Revue énergie primaire (Швейцария)

Rev. Inst. franç. pétrole — Revue de l'Institut français du pétrole et Annales des combustibles liquides (Франция)

Rev. internat. hautes temp. et réfractaires — Revue internationale des hautes températures et des réfractaires (Франция)

Revs Mod. Phys. — Reviews of Modern Physics (США)

Ricerca scient. — La ricerca scientifica (Италия)

Riv. ingegneria — Rivista di ingegneria (Италия)

S. Afric. J. Sci. — South African Journal of Science (Южно-африканский Союз)

Sci. sinica — Science sinica (Китай)

Science — Science (США)

Scient. and Techn. Aerospace Repts — Scientific and Technical Aerospace Reports (США)

Soc. Petrol. Engrs J. — Society of Petroleum Engineers Journal (США)

Space Aeron. — Space/Aeronautics (США)

Strojnický časop. — Strojnický časopis (Чехословакия)

Trans. ASME — Transactions of the ASME (США)

Trans. Faraday Soc. — Transactions of the Faraday Society (Англия)

Wiss. Z. Univ. Rostock. Math.-naturwiss. Reihe — Wissenschaftliche Zeitschrift Universität Rostock. Mathematisch-naturwissenschaftliche Reihe (ГДР)

Z. Elektrochem. — Zeitschrift für Elektrochemie. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie (ГДР)

Z. Flugwiss. — Zeitschrift für Flugwissenschaften (ФРГ)

Z. Naturforsch. a — Zeitschrift für Naturforschung. Ser. a — Astrophysik, Physik und physikalische Chemie (ФРГ)

Z. Phys. — Zeitschrift für Physik (ФРГ)

Z. phys. Chem. (DDR) — Zeitschrift für physikalische Chemie (ГДР)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамович Г. Н., Прикладная газовая динамика, М., Изд-во «Наука», 1968
2. Авдеевский В. С., Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Сер. «Механика и машиностроение», 1962, № 4, 3
3. Авдеевский В. С., Копятевич Р. М., Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Сер. «Механика и машиностроение», 1960, № 1, 3
4. Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭВМ, вып. 4, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969
5. Алексеев В. В., Численные методы в теории разреженных газов, М., Изд-во ВЦ АН СССР, 1969, 140
6. Алемасов В. Е., Теория ракетных двигателей, М., Оборонгиз, 1962
7. Алемасов В. Е., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиац. техн.», 1967, № 3, 48
8. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1964, вып. 86, 3
9. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 12
10. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Борисова Л. А., Тр. Казанск. авиац. ин-та (в печати)
11. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Бычков В. И., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1965, вып. 88, 12
12. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Бычков В. И., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1969, вып. 115, 9
13. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Бычков В. И., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1969, вып. 110, 67
14. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Бычков В. И., Тринос В. Н., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 3
15. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Бычков В. И., Тринос В. Н., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высокой температуре и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 128
16. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Ившин В. П., Груздева З. Х., Тринос В. Н., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1969, вып. 115, 14
17. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Тишин А. П., Теория ракетных двигателей, М., Изд-во «Машиностроение», 1969
18. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Тринос В. Н., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1969, вып. 110, 47
19. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Хамидуллин А. З., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1965, вып. 88, 3
20. Алемасов В. Е., Дрегаллин А. Ф., Хамидуллин А. З., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиац. техн.», 1970, № 2, 39
21. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Методика выполнения термодинамических расчетов на электронной вычислительной машине, Отчет № 1 по теме РТ-2, Казань, КАИ, 1958
22. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Аппроксимация таблиц термодинамических функций компонентов продуктов сгорания, Отчет № 2 по теме РТ-2, Казань, КАИ, 1958
23. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиац. техн.», 1958, № 2, 74
24. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Расчет термодинамических характеристик ракетных топлив на электронной цифровой вычислительной машине, Отчет № 1 по теме РТ-3, Казань, КАИ, 1961
25. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Дрегаллин А. Ф., Расчет состава, свойств и процессов при высокой температуре, Казань, Изд-во КАИ, 1965
26. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Дрегаллин А. Ф., Расчет химического равновесия и процессов при высокой температуре, М., ГОНТИ, 1966
27. Алемасов В. Е., Тишин А. П., Дрегаллин А. Ф., Тезисы докладов на I Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву 19-24 II. 1968, М., Изд-во «Наука», 1968, 183
28. Алтунин В. В., Теплоэнергетика, 1962, № 3, 72
29. Алтунин В. В., Теплоэнергетика, 1963, № 4, 78
30. Алтунин В. В., Теплоэнергетика, 1963, № 9, 93
31. Алтунин В. В., Спиридонов Г. А., Теплоэнергетика, 1969, № 6, 68
32. Амелин А. Г., Теоретические основы образования тумана при конденсации пара, М., Изд-во «Химия», 1966
33. Антанович А. А., Савельев Г. Я., Плотников М. А., Инженерно-физический ж., 1968, 15, № 2, 335
34. Архипов В. Н., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высокой температуре и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 371
35. Асиновский Э. И., Дроханова Е. В., Кириллин А. В., Лагерьков А. Н., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, 739

36. Асиновский Э. И., Кириллин А. В., Низкотемпературная плазма, М., Изд-во «Мир», 1967, 248
37. Асиновский Э. И., Пахомов Е. П., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 6, 962
38. Асиновский Э. И., Шабашов В. И., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 2, 217
39. Базаров Г. П., Куфа Э. Н., Лапшов В. Н., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 141
40. Базаров И. П., Вест. Моск. ун-та. Сер. мат., механ., астрономия, физ., химия, 1966, № 6, 25
41. Байбуз В. Ф., Ж. физ. химии, 1962, 36, 1401
42. Байбуз В. Ф., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 2, 161
43. Бакиров Н. У., Усманов А. Г., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1964, вып. 32, 3
44. Баррер М., Жомотт А., Вебек Б. Ф., Ванденкеркхове Ж., Ракетные двигатели, М., Оборонгиз, 1962
45. Баррер М., Жомотт А., Вебек Б. Ф., Ванденкеркхове Ж., Движение ракет, М., ИЛ, 1959
46. Барстейн С., Хаммер С., Агоста В., Детонация и двухфазное течение, М., изд-во «Мир», 1966, 243
47. Барсуков В. И., Белов В. А., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 3, 426
48. Баханов В. П., Буйков М. В., Дерягин Б. В., Материалы конференции по вопросам горения и газовой динамики дисперсных систем, Одесса, Изд-во Одесск. Гос. ун-та, 1967, 18
49. Башкирова А. Г., Материалы конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем, Одесса, Изд-во Одесск. Гос. ун-та, 1969, 9
50. Белов В. А., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 1, 37
51. Белов В. А., Ключников Н. И., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 4, 645
52. Беляев В. И., Метод Лагранжа в кинетике облачных процессов, М., Гидрометеоиздат, 1964
53. Беляев Ю. Н., Вестн. Моск. ун-та. Сер. мат., механ., астрономия, физ., химия, 1967, № 2, 44
54. Беляев Ю. Н., Камышев Н. В., Леонас В. Б., Сермягин А. В., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 35
55. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 5, 732
56. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Ж. техн. физ., 1966, 36, 353
57. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Докл. АН СССР, 1966, 170, 1039
58. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Физика горения и взрыва, 1967, 3, № 2, 171
59. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 6, 1123
60. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Докл. АН СССР, 1967, 173, 306
61. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 1, 188
62. Беляев Ю. Н., Леонас В. Б., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 220
63. Беляева О. В., Максимов Б. Г., Нестеренко В. Б., Писарчик В. Н., Пранович Л. А., Тимофеев Б. Д., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 447
64. Бережной А. Н., Усманов А. Г., Тр. Казанск. хит.-технол. ин-та, 1965, вып. 35, 201
65. Березин И. С., Жидков Н. П., Методы вычислений, М., Физматгиз, 1962
66. Билык А. А., Дресвянников Ф. Н., Котелевский Ю. Г., Мишина Л. В., Нестеренко В. Б., Тимофеев Б. Д., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 457
67. Бланк Ю. И., Канд. диссерт., Одесса, ОТИ, 1968
68. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.-Л., Гостехиздат, 1946
69. Богомольный А. М., Станкевич Т. С., Теор. основы хим. технол., 1968, 2, № 6, 921
70. Бойнтон Ф. П., Ракетная техника и космонавтика, 1964, № 3, 211
71. Болгарский А. В., Расчет процессов в камере сгорания и сопле жидкостного ракетного двигателя, М., Оборонгиз, 1957
72. Болгарский А. В., Шукин В. К., Рабочие процессы в жидкостно-реактивных двигателях, М., Оборонгиз, 1953
73. Бондарев Е. Н., Петров Г. И., Аннотации докладов I Всесоюзного съезда по прикладной и теоретической механике, М., АН СССР, 1960, 25
74. Бондаренко А. Г., Голубов И. Ф., Газ. пром-сть 1964, № 2, 50
75. Бородин В. А., Дитякин Ю. Ф., Ягодкин В. Н., Прикл. механ. и теор. физ., 1962, № 1, 85
76. Бретшнайдер С., Свойства газов и жидкостей, Л., Изд-во «Химия», 1966
77. Бринкли С. Р., Процессы горения, М., Физматгиз, 1961, 67
78. Буждан Я. М., Акимутин Н. М., Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. н., 1963, вып. 3, № 11, 61
79. Буждан Я. М., Колотов Я. Л., Шелудяков Е. П., Соловьев А. Н., Теплофизические свойства фреонов, Новосибирск, Изд-во «Наука», 1969, 142
80. Бухман С. В., Вестн. АН КазССР, 1956, № 11, 80
81. Ваничев А. П., Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур, М., БНТ, 1947
82. Варгафтик Н. Б., Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., Физматгиз, 1963
83. Варгафтик Н. Б., Василевская Ю. Д., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 5, 913
84. Варгафтик Н. Б., Вошинин А. А., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, 802
85. Варгафтик Н. Б., Зиминая Н. Х., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 5, 716
86. Варгафтик Н. Б., Зиминая Н. Х., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 6, 869
87. Варгафтик Н. Б., Зиминая Н. Х., Атомная энергия, 1965, 19, № 3, 300
88. Вассерман А. А., Тр. Конференции по перспективам развития и внедрения холодильн. техн. в нар. х-во СССР, 1962, М., Госторгиздат, 1963, 200
89. Вассерман А. А., Ж. физ. химии, 1964, 38, 2386
90. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Инженерно-физический ж., 1960, 3, № 4, 81
91. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Каленов О. С., Докл. АН СССР, 1969, 186, 1291
92. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Рабинович В. А., Теплофизические свойства воздуха и его компонентов, М., Изд-во «Наука», 1966
93. Вассерман А. А., Казавчинский Я. З., Сердюк Л. С., Слынько А. Г., Таран В. Н.,

- Тр. Всес. научно-техн. конференции по термодинамике. Секц. Теплофизические свойства веществ, Л., 1969, 60
94. Вассерман А. А., Крейзерова А. Я., Сердюк Л. С., Ж. физ. химии, 1969, 43, 465
 95. Вассерман А. А., Недоступ В. И., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 40
 96. Вассерман А. А., Рабинович В. А., Инженерно-физический ж., 1964, 7, № 4, 44
 97. Вассерман А. А., Рабинович В. А., Измерит. техника, 1966, № 3, 77
 98. Вассерман А. А., Рабинович В. А., Теплофизические свойства веществ, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1966, 90
 99. Вассерман А. А., Рабинович В. А., Тепло- и массоперенос, т. 7, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1966, 107
 100. Вассерман А. А., Селеванюк В. И., Теплофизические характеристики веществ, М., Изд-во стандартов, 1968, вып. 1, 45
 101. Введенский А. А., Термодинамические расчеты нефтехимических процессов, М., Гостоптехиздат, 1960
 102. Вегенер П. П., Мак Л. М., Проблемы механики, М., ИЛ, 1961, вып. 3, 254
 103. Веннер Р., Термические расчеты, М., ИЛ, 1950
 104. Вербан М. И., Портнов В. Д., Инженерно-физический ж., 1965, 9, № 6, 729
 105. Вербан М. И., Портнов В. Д., Инженерно-физический ж., 1966, 10, № 4, 516
 106. Верховкер Г. П., Зубатов Н. Г., Котляревский П. А., Инженерно-физический ж., 1963, 6, № 6, 68
 107. Винтерниц П., Вопросы горения, № 2, М., ИЛ, 1953, 176
 108. Власов С. М., Девятых Г. Г., Ж. неорганической химии, 1966, 11, 2681
 109. Волгин Б. П., Югай Ф. С., Прикл. механ. и теор. физ., 1968, № 1, 152
 110. Волянский М. С., Докл. АН СССР, 1949, 68, 237
 111. Воляк Л. Д., Теплофизические характеристики веществ, вып. 1, М., Изд-во стандартов, 1968, 49
 112. Вопросы горения, № 2, М., ИЛ, 1953
 113. Вопросы ракетной техники, 1965, № 10, 30
 114. Воронов А. В., Ж. физ. химии, 1959, 33, 903
 115. Вукалович М. П., Теплофизические свойства воды и водяного пара, М., Изд-во «Машиностроение», 1967
 116. Вукалович М. П., Александров А. А., Трахтенгерц М. С., Теплоэнергетика, 1967, № 10, 65
 117. Вукалович М. П., Александров А. А., Трахтенгерц М. С., Теплоэнергетика, 1968, № 9, 86
 118. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Теплоэнергетика, 1961, № 1, 73
 119. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 2, 182
 120. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Теплофизические свойства двуокиси углерода, М., Атомиздат, 1965
 121. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Блинов В. В., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 3, 356
 122. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Спиридонов Г. А., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 2, 265
 123. Вукалович М. П., Алтуни В. В., Спиридонов Г. А., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 3, 528
 124. Вукалович М. П., Дзампов Б. В., Рассказов Д. С., Ремизов С. А., Теплоэнергетика, 1961, № 12, 70
 125. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Прусаков П. Г., Теплоэнергетика, 1965, № 9, 67
 126. Вукалович М. П., Зубарев В. Н., Сергеева Л. В., Теплоэнергетика, 1968, № 10, 66
 127. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Силецкий В. С., Тимофеев В. Н., Термодинамические свойства газов, М., Машгиз, 1953
 128. Вукалович М. П., Масалов Я. Ф., Теплоэнергетика, 1966, № 6, 58
 129. Вукалович М. П., Новиков И. И., Уравнения состояния реальных газов. М.-Л., Госэнергоиздат, 1948
 130. Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А., Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара, М., Изд-во стандартов, 1969
 131. Вукалович М. П., Трахтенгерц М. С., Спиридонов Г. А., Теплоэнергетика, 1967, № 7, 65
 132. Вышенская В. Ф., Косов Н. Д., Тепло- и массоперенос, т. 1, Минск, Изд-во АН БССР, 1962, 181
 133. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. Сб. переводов под ред. Мотулевича В. П., Ионова В. П., М., ИЛ, 1962
 134. Галбрейт Х. Дж., Мэзи Дж. Ф., Термодинамические свойства и свойства переноса газов, жидкостей и твердых тел, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964, 90
 135. Галун Н. С., Крайко А. Н., Изв. АН СССР, Отд. техн. н. Сер. «Механика и машиностроение», 1964, № 6, 41
 136. Гаркуша Л. К., Щеголев Г. М., Энтропийные диаграммы продуктов сгорания (до 4000° К), Киев, Изд-во «Наукова думка», 1968
 137. Гельман Л. И., Смолкин Ю. В., Инженерно-физический ж., 1966, 11, № 3, 325
 138. Генералов Н. А., Лосев С. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, 27, 1110
 139. Генералов Н. А., Лосев С. А., Докл. АН СССР, 1963, 148, 552
 140. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С., Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочное руководство. т. 1, М., Металлургиздат, 1960
 141. Гетерогенное горение, М., Изд-во «Мир», 1967
 142. Гиршфельдер Дж., Проблемы движения головной части ракет дальнего действия, М., ИЛ, 1959, 365
 143. Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, М., ИЛ, 1961
 144. Глушко В. П., Жидкое топливо для реактивных двигателей, М., ВВА им. Н. Е. Жуковского, 1936
 145. Глушко В. П., Ракетная техника, 1937, вып. 4
 146. Глушко В. П., Ракетная техника, 1937, вып. 5 3
 147. Глушко В. П., Ракетная техника, 1937, вып. 5 14
 148. Голдаев И. П., Черепанов В. П., Самолетостр. и техн. возд. флота. Респ. межвед. научно-техн. сб., Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1967, № 10, 14
 149. Голдаев И. П., Черепанов В. П., Самолетостр. и техн. возд. флота. Респ. межвед. научно-техн. сб., Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1967, № 12, 43
 150. Голдаев И. П., Черепанов В. П., Самолетостр. и техн. возд. флота. Респ. межвед. научно-техн. сб., Харьков, Изд-во Харьковск. ун-та, 1968, № 13, 16
 151. Головин А. М., Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1964, № 7, 1084
 152. Головин А. М., Изв. АН СССР. Сер. геофиз., 1964, № 8, 1269

153. Голубев И. Ф., Вязкость газов и газовых систем, М., Физматгиз, 1959
154. Голубев И. Ф., Агаев Н. А., Докл. АН СССР, 1963, 151, 875
155. Голубев И. Ф., Соколова В. П., Теплоэнергетика, 1964, № 9, 64
156. Гомбаш П., Проблема многих частиц в квантовой механике, М., ИЛ, 1953
157. Гомбаш П., Статистическая теория атома и ее применения, М., ИЛ, 1951
158. Гоникберг М. Г., Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, М., Изд-во АН СССР, 1960
159. Горбачев С. В., Никифорова В. М., Ж. геофизики, 1935, 5, № 2, 237
160. Горбис З. Р., Теплообмен дисперсных сквозных потоков, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964
161. Горение и взрыв. Библиография работ 1917-1967 гг., М., ИХФ АН СССР, 1968
162. Горьков Л. П., Питаевский Л. П., Докл. АН СССР, 1963, 151, 822
163. Греков Л. И., Москвин Ю. В., Романычев В. С., Фаворский О. Н., Основные свойства некоторых газов при высоких температурах, М., Изд-во «Машиностроение», 1964
164. Гришин С. Д., Тишин А. П., Хайрутдинов Р. И., Изв. АН СССР. Механ. жидкости и газа, 1969, № 2, 112
165. Гурвич А. М., Шаулов Ю. X., Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения, М., Изд-во МГУ, 1955
166. Гурвич Л. В., Ртищева Н. П., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 1, 33
167. Гурвич Л. В., Юнгман В. С., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 1, 118
168. Давиденко Д. Ф., Докл. АН СССР, 1953, 88, № 4
169. Десятых Г. Г., Власов С. М., Циновой Ю. Н., Ж. физ. химии, 1968, 42, 2745
170. Дейч М. Е., Филиппов Г. А., Газодинамика двухфазных сред, М., Изд-во «Энергия», 1968
171. Дерягин Б. В., Прохоров П. С., Новые идеи в области изучения аэрозолей, М., Изд-во АН СССР, 1959, 84
172. Дрегаллин А. Ф., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиат. техн.», 1969, № 4, 79
173. Дресвянников Ф. Н., Теплоэнергетика, 1966, № 2, 86
174. Дресвянников Ф. Н., Мухачев Г. А., Ж. прикл. механ. и теор. физ., 1965, № 2, 116
175. Дритов Г. В., Тишин А. П., Изв. АН СССР. Механ. жидкости и газа, 1969, № 5, 5
176. Дубовкин Н. Ф., Справочник по углеводородным топливам и их продуктам сгорания, М., Госэнергоиздат, 1962
177. ДUFF Р. Е., Основные результаты экспериментов на ударных трубах, М., Госатомиздат, 1963, 322
178. Елютин В. П., Костилов В. И., Митин Б. С., Нагибин Ю. А., Ж. физ. химии, 1969, 43, 579
179. Ершов Н. С., Селифонов В. С., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиат. техн.», 1969, № 2, 143
180. Жигулева И. С., Пирумов У. Г., Исследования распространения малых возмущений в сверхзвуковых конических соплах, М., Оборонгиз, 1969
181. Загорученко В. А., Тр. Конференции по перспективам развития и внедрения холодильной техники в народное хозяйство СССР, 1962, М., Госторгиздат, 1963, 206
182. Загорученко В. А., Теплофизика и теплотехника, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1964, 292
183. Загорученко В. А., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1965, № 2, 72
184. Загорученко В. А., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 2, 244
185. Загорученко В. А., Вассерман А. А., Инженерно-физический ж., 1961, 4, № 1, 59
186. Заркова Л. П., Стефанов Б. И., Низкотемпературная плазма, М., Изд-во «Мир», 1967, 239
187. Зарубин В. С., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Машиностроение», 1959, № 6, 178
188. Зельдович Я. Б., Ж. физ. химии, 1938, 11, 685
189. Зельдович Я. Б., Полярный А. И., Расчеты тепловых процессов при высокой температуре, М., БНТ, 1947
190. Зельдович Я. Б., Ривин М. А., Франк-Каменецкий Д. А., Импульс реактивной силы пороховых ракет, М., Оборонгиз, 1963
191. Зенгер-Бредт И., Некоторые свойства водорода и водяного пара — возможных рабочих тел ракет, М., ИЛ, 1962
192. Ивакин Б. А., Калинин Б. А., Суетин П. Е., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1965, сб. 143, 97
193. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Ж. техн. физ., 1963, 33, № 8, 1007
194. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Ж. техн. физ., 1964, 34, № 6, 1115
195. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Вахлов А. С., Ж. техн. физ., 1969, 39, № 3, 577
196. Ивакин Б. А., Суетин П. Е., Плесовский В. П., Ж. техн. физ., 1967, 37, № 10, 1913
197. Ивашкевич Э. В., Шашков А. Г., Тепло- и массоперенос и тепловые свойства материалов, Минск, изд-во «Наука и техника», 1969, 5
198. Иевлев В. М., Докл. АН СССР, 1952, 86, вып. 6, 1077
199. Иевлев В. М., Докл. АН СССР, 1952, 87, вып. 1, 21
200. Ильинский В. А., Предисловие редактора русского перевода книги Сарнера С. «Химия ракетных топлив», М., изд-во «Мир», 1969
201. Каган Ю., Афанасьев А. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 1961, 41, 1536
202. Казавчинский Я. З., Теплоэнергетика, 1960, № 11, 59
203. Казавчинский Я. З., Инженерно-физический ж., 1963, 6, № 1, 27
204. Казавчинский Я. З., Инженерно-физический ж., 1964, 8, № 6, 129
205. Казавчинский Я. З., Инженерно-физический ж., 1965, 9, № 3, 348
206. Казавчинский Я. З., Тр. Всес. научно-техн. конференции по термодинамике. Секц. Теплофизические свойства веществ, Л., 1969, 67
207. Казавчинский Я. З., Кессельман П. Н., Рабинович В. А., Инженерно-физический ж., 1961, 4, № 12, 16
208. Казавчинский Я. З., Табачников А. Г., Инженерно-физический ж., 1961, 4, № 1, 116
209. Казавчинский Я. З., Табачников А. Г., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1967, № 7, 77
210. Казавчинский Я. З., Цыкало А. Л., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 177
211. Камзолов В. Н., Пирумов У. Г., Изв. АН СССР. Механика жидкости и газа, 1966, № 6, 25
212. Камзолов В. Н., Пирумов У. Г., Прикл. механ. и теор. физ., 1967, № 2, 117
213. Камнев А. Б., Вест. Моск. ун-та. Сер. мат., механ., астрономия, физ., химия, 1966, № 6, 3
214. Камнев А. Б., Леонас В. Б., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 5, 804
215. Камнев А. Б., Леонас В. Б., Докл. АН СССР, 1965, 162, 798
216. Камнев А. Б., Леонас В. Б., Докл. АН СССР, 1965, 165, 1273

217. Камнев А. Б., Леонас В. Б., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 2, 288
218. Камнев А. Б., Леонас В. Б., Тепло- и массоперенос, т. 7, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1966, 220
219. Карапетьянц М. Х., Химическая термодинамика, М., Госхимиздат, 1953
220. Карапетьянц М. Х., Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, М., Изд-во «Наука», 1965
221. Карп И. Н., Сорока Б. С., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 3, 437
222. Карп И. Н., Сорока Б. С., Дашевский Л. Н., Семернина С. Д., Продукты сгорания природного газа при высоких температурах (состав и термодинамические свойства), Киев, Изд-во «Техника», 1967
223. Катын Е. И., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиац. техн.», 1961, № 1, 126
224. Кацкова О. Н., Крайко А. Н., Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1962, 2, № 1, 125
225. Кацкова О. Н., Крайко А. Н., Расчет плоских и осесимметричных сверхзвуковых течений при наличии необратимых процессов, М., ВЦ АН СССР, 1964
226. Кацкова О. Н., Наумова Н. П., Шмыглевский Ю. Д., Шулишнина Н. П., Опыт расчета плоских и осесимметричных сверхзвуковых течений газа методом характеристик, М., ВЦ АН СССР, 1961
227. Кацкова О. Н., Шмыглевский Ю. Д., Вычисл. матем. и вычисл. техн., 1957, № 2, 45
228. Квасников А. В., Теория жидкостных ракетных двигателей, М., Судпромгиз, 1958
229. Кессельман П. М., Инженерно-физический ж., 1963, 6, № 6, 61
230. Кессельман П. М., Теплофизика и теплотехника, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1964, 253
231. Кессельман П. М., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 6, 879
232. Кессельман П. М., Докт. диссерт., Одесса, ОТИ, 1966
233. Кессельман П. М., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, 196
234. Кессельман П. М., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 3, 427
235. Кессельман П. М., Афанасьев М. М., Бестужев А. С., Бланк Ю. И., Горыкин С. Ф., Котляревский П. А., Чернышев С. К., Щекатолина С. А., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 142
236. Кессельман П. М., Бестужев А. С., Бланк Ю. И., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 2, 348
237. Кессельман П. М., Бестужев А. С., Бланк Ю. И., Литвинов А. С., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 132
238. Кессельман П. М., Бестужев А. С., Бланк Ю. И., Щекатолина С. А., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 6, 801
239. Кессельман П. М., Бланк Ю. И., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 281
240. Кессельман П. М., Бланк Ю. П., Могилевский В. И., Теплофизика высоких температур, 1968, 8, № 4, 658
241. Кессельман П. М., Горыкин С. Ф., Инженерно-физический ж., 1965, 8, № 3, 396
242. Кессельман П. М., Горыкин С. Ф., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 402
243. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р., Теплоэнергетика, 1967, № 9, 73
244. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р., Инженерно-физический ж., 1968, 15, № 3, 514
245. Кессельман П. М., Каменецкий В. Р., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 111
246. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Инженерно-физический ж., 1965, 8, № 1, 35
247. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Афанасьев М. М., Инженерно-физический ж., 1965, 9, № 4, 527
248. Кессельман П. М., Котляревский П. А., Волошин А. П., Инженерно-физический ж., 1965, 8, № 1, 35
249. Кессельман П. М., Литвинов А. С., Инженерно-физический ж., 1966, 10, № 3, 385
250. Кессельман П. М., Литвинов А. С., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 121
251. Кессельман П. М., Литвинов А. С., Чернышев С. К., Общие вопросы тепло- и массообмена, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1966, 173
252. Кессельман П. М., Рабинович В. А., Инженерно-физический ж., 1963, 6, № 7, 43
253. Кессельман П. М., Чернышев С. К., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 5, 700
254. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Исследование термодинамических свойств веществ, М.-Л., Госэнергоиздат, 1963
255. Кларк Дж., Макчесни М., Динамика реальных газов, М., Изд-во «Мир», 1967
256. Климов В. Л., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 5, 807
257. Климов В. Л., Бахтин Ю. И., Иванова Г. В. Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Химия и химич. технология», 1965, 8, № 1, 168
258. Клионский А. Б., Васильев И. А., Минхин Д. М., Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭВМ, вып. 4, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969, 50
259. Клячко Л. А., Инженерный ж., 1963, 3, № 3, 554
260. Колесниченко Е. Г., Байбуз В. Ф., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 6, 1007
261. Колесниченко Е. Г., Байбуз В. Ф., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 2, 241
262. Кондратьев В. Н., Кинетика химических газовых реакций, М., Изд-во АН СССР, 1958
263. Кондратьев В. Н., Константы скоростей газофазных реакций (Справочник), М., Изд-во «Наука», 1970
264. Коннор Л., Эрикссон У., Ракетная техника и космонавтика, 1964, № 2, 220
265. Корсунов Ю. А., Тишин А. П. (в печати)
266. Корсунов Ю. А., Тишин А. П. (в печати)
267. Космонавтика (Энциклопедия), М., Изд-во «Советская энциклопедия», 1968
268. Коулсон Ч., Валентность, М., Изд-во «Мир», 1965
269. Крайко А. Н., Старков В. К., Стернин Л. Е., Изв. АН СССР. Механ. жидкости и газа, 1968, № 4, 52
270. Крайко А. Н., Стернин Л. Е., Прикл. матем. и механ., 1965, 29, № 3, 418
271. Крепилин Г., Винтер Е., Термодинамические свойства и свойства переноса газов, жидкостей и твердых тел, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964, 207
272. Крестовников А. Н., Владимиров Л. Н., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я., Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы), М., Гос. изд-во лит-ры по горной и цветн. металлургии, 1963
273. Кринберг И. А., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 4, 654

274. Кудашев В. И., Сердюк Л. С., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 5, 906
275. Кулешов Н. П., Европин В. А., Алгоритмизация расчета процессов и аппаратов химических производств, технологии переработки и транспорта нефти и газа на ЭВМ., вып. 4, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1969, 176
276. Кулик П. П., Паневин И. Г., Хвесюк В. И., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 1, 56
277. Курнатов А. Т., Андрищенко А. И., Лапшов В. Н., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Энергетика», 1965, № 8, 58
278. Кутателадзе С. С., Леонтьев А. И., Турбулентный пограничный слой сжимаемого газа, Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962
279. Лавров Н. В., Баклицкий Е. П., Докл. АН УзССР, 1963, № 6, 16
280. Лавров Н. В., Коробов В. В., Филиппова В. И., Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов, М., Изд-во АН СССР, 1960
281. Ламбарай С., Комбс Л., Детонация и двухфазное течение, М., Изд-во «Мир», 1966, 270
282. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М., Механика, М., Физматгиз, 1958
283. Лапшов В. Н., Базаров Г. П., Куфа Э. Н., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 4, 652
284. Лапшов В. Н., Борщов В. И., Сапрыкин Г. С., Таблицы термодинамических свойств продуктов сгорания саратовского природного газа при высоких температурах, Саратов, Изд-во Саратовского ун-та, 1964
285. Левин Л. М., Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей, М., Изд-во АН СССР, 1961
286. Лезберг, Францискуз, Ракетная техника и космонавтика, 1963, № 9, 74
287. Леонас В. Б., Успехи физ. наук, 1964, 82, 287
288. Леонас В. Б., Самуйлов Е. В., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 5, 710
289. Литвинов А. С., Канд. диссерт., Одесса, ОТИ, 1967
290. Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А., Докл. АН СССР, 1963, 150, 839
291. Лышевский А. С., Тр. Новочерк. политехн. ин-та, 1959, № 86, 71
292. Льюис Б., Эльбе Г., Горение, пламя и взрывы в пламенах, 2-е изд., М., Изд-во «Мир», 1968
293. Мазуренко Ю. Т., Ж. физ. химии, 1968, 42, 2193
294. Макавецкас Р. А., Попов В. Н., Цедерберг Н. В., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 2, 191
295. Макавецкас Р. А., Попов В. Н., Цедерберг Н. В., Теплофизика высоких температур, 1963, 1, № 3, 348
296. Максимов Б. Г., Мишина Л. В., Серебряный Г. З., Докл. АН БССР, 1969, 13, № 6, 516
297. Максимов Б. Г., Мишина Л. В., Тимофеев Б. Д., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1966, № 1, 19
298. Максимов Б. Г., Серебряный Г. З., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1968, № 4, 77
299. Максимов Б. Г., Серебряный Г. З., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1969, № 2, 114
300. Мамонов Ю. В., Улыбин С. А., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 112
301. Маслов П. Г., Ж. физ. химии, 1958, 32, 2061
302. Матвеев А. А., Научн. зап. Одесск. политехн. ин-та, 1962, 44, 46
303. Матула Р. А., Теплопередача, 1968, 30, № 3, 40
304. Межеричкий С. М., Цыкало А. Л., Табачников А. Г., Использование газа в народном хозяйстве, вып. 4, Ташкент, Изд-во «Фан», 1967, 140
305. Мейсон Е., Вандерслайс Дж., Атомные и молекулярные процессы, М., Изд-во «Мир», 1964, 574
306. Мелькумов Т. М., Мелик-Пашаев Н. И., Чистяков Н. Г., Шиуков А. Г., Ракетные двигатели, М., Изд-во «Машиностроение», 1968
307. Мельников Д. А., Пирумов У. Г., Сергиенко А. А. (в печати)
308. Мельников М. В., Влияние формы и сопла на тягу жидкостно-реактивных двигателей, М., БНТ, 1946
309. Мизес Р., Математическая теория течений сжимаемой жидкости, М., ИЛ, 1961
310. Мишина Л. В., Котелевский Ю. Г., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1966, № 1, 26
311. Морс Ф., Теплофизика, М., Изд-во «Наука», 1968
312. Назиев Я. М., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1965, № 2, 75
313. Назиев Я. М., Ж. физ. химии, 1965, 39, 1359
314. Нафиков Э. М., Усманов А. Г., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1963, № 31, 36
315. Нафиков Э. М., Усманов А. Г., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1964, № 32, 17
316. Недоступ В. И., Инженерно-физический ж., 1966, 10, № 6, 783
317. Недоступ В. И., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1968, № 7, 53
318. Некоторые вопросы кинетической теории газов. Под ред. Шидловского В. П., М., Изд-во «Мир», 1965
319. Некоторые вопросы механики, М., Оборонгиз, 1962
320. Николаев Б. А., Термодинамический расчет ракетных двигателей, М., Оборонгиз, 1960
321. Никольский С. С., Ж. физ. химии, 1967, 41, 2995
322. Никулин Г. З. (в печати)
323. Новиков Н. Н., Стрелков П. Г., Вест. АН СССР, 1964, № 6, 26
324. Олсон, Ракетная техника, 1962, № 5, 17
325. Основы теплопередачи в авиационной и ракетной технике, М., Оборонгиз, 1960
326. Осипов А. И., Ступоченко Е. В., Успехи физ. наук, 1963, 79, 81
327. Паушкин Я. М., Химия реактивных топлив, М., Изд-во АН СССР, 1962
328. Пирумов У. Г., Докл. АН СССР, 1967, 176, 287
329. Пирумов У. Г., Изв. АН СССР. Механ. жидкости и газа, 1967, № 5, 10
330. Пирумов У. Г., Изв. АН СССР. Механ. жидкости и газа, 1970, № 1, 53
331. Пирумов У. Г., Рубцов В. А., Суворова В. Н., Численные методы в газовой динамике, М., Изд-во МГУ, 1963, 48
332. Плехоткин В. Ф., Маркузин Н. П., Ж. прикл. химии, 1966, 39, 1425
333. Плешанов А. С., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 5
334. Плешанов А. С., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 53
335. Полак Л. С. (ред.), Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме, М., Изд-во «Наука», 1965
336. Предводителей А. С., Ступоченко Е. В., Ионов В. П., Плешанов А. С., Рождественский И. Б., Самуйлов Е. В., Термодинамические функции воздуха для температур от 1000 до 12 000° К и давлений от 0,001 до 1000 атм, М., Изд-во АН СССР, 1960

337. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Плешанов А. С., Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б., Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 12 000 до 20 000° К и давлений от 0,001 до 1000 атм), М., Изд-во АН СССР, 1959
338. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Плешанов А. С., Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б., Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 200 до 6000° К и давлений от 0,0001 до 100 атм), М., Изд-во ВЦ АН СССР, 1962
339. Предводителев А. С., Ступоченко Е. В., Самуйлов Е. В., Стаханов И. П., Плешанов А. С., Рождественский И. Б., Таблицы термодинамических функций воздуха (для температур от 6000 до 12 000° К и давлений от 0,001 до 1000 атм), М., Изд-во АН СССР, 1957
340. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике, М., Изд-во «Наука», 1969
341. Рабинович В. А., Инженерно-физический ж., 1962, 5, № 5, 30
342. Рабинович В. А., Теплоэнергетика, 1964, № 5, 74
343. Рабинович В. А., Теплофизика и теплотехника, Киев, Изд-во «Наукова думка», 1964, 258
344. Раушенбах Б. В., Белый С. А., Беспалов И. В., Бородачев В. Я., Волинский М. С., Прудников А. Г., Физические основы рабочего процесса в камерах сгорания воздушно-реактивных двигателей, М., Изд-во «Машиностроение», 1964
345. Рэнни У., Детонация и двухфазное течение, М., Изд-во «Мир», 1966, 121
346. Ривкин С. Л., Термодинамические свойства воздуха и продуктов сгорания топлив, М., Госэнергоиздат, 1962
347. Ривкин С. Л., Термодинамические свойства газов, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964
348. Родионова Е. К., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 4, 591
349. Рождественский И. Б., Олевинский К. К., Шевелев В. П., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 1, 42
350. Рождественский И. Б., Самуйлов Е. В., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 60
351. Рождественский И. Б., Шевелев В. П., Олевинский К. К., Свойства газов при высоких температурах, М., Изд-во «Наука», 1967, 14
352. Рошин А. М., Каплун С. М., Попырин Л. С., Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. техн. н., 1965, вып. 2, № 6, 72
353. Ртищева Н. П., Воробьев Б. А., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 1, 49
354. Рыбаков В. В., Бургасов М. П., Термодинамический расчет высокотемпературного газа, М., Изд-во «Машиностроение», 1968
355. Самуйлов Е. В., Физическая газодинамика, М., Изд-во АН СССР, 1959, 59
356. Самуйлов Е. В., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 99
357. Самуйлов Е. В., Докт. диссерт., Москва, ЭНИН им. Г. М. Кржижановского, 1967
358. Самуйлов Е. В., Воскресенская Н. В., Исследования по физической газодинамике, М., Изд-во «Наука», 1966, 3
359. Самуйлов Е. В., Воскресенская Н. В., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, 376
360. Самуйлов Е. В., Воскресенская Н. В., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, 696
361. Самуйлов Е. В., Воскресенская Н. В., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 6, 851
362. Самуйлов Е. В., Воскресенская Н. В., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 5, 983
363. Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 72
364. Самуйлов Е. В., Рождественский И. Б., Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, М., Изд-во АН СССР, 1962, 78
365. Самуйлов Е. В., Цителаури Н. Н., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 4, 565
366. Самуйлов Е. В., Цителаури Н. Н., Исследования по физической газодинамике, М., Изд-во «Наука», 1966, 14
367. Самуйлов Е. В., Цителаури Н. Н., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 1, 168
368. Самуйлов Е. В., Цителаури Н. Н., Теплофизика высоких температур, 1970, 8, № 4, 754
369. Сарнер С., Химия ракетных топлив, М., Изд-во «Мир», 1969
370. Свойства газов при высоких температурах. Отв. ред. Предводителев А. С., М., Изд-во «Наука», 1967
371. Севастьянов Р. М., 3-й Всес. съезд по теор. и прикл. механике, 1968. Аннотации докладов, М., Изд-во АН СССР, 1968, 271
372. Севастьянов Р. М., Злункович М. Д., Инженерный ж., 1964, 4, № 4, 639
373. Семенов А. М., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 2, 250
374. Семенов А. М., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 4, 648
375. Семенов А. М., Инженерно-физический ж., 1967, 13, № 6, 789
376. Семенов А. М., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 1, 54
377. Семенов А. М., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 3, 421
378. Семенов А. М., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 384
379. Семенов А. М., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 4, 645
380. Сердюк Л. С., Табачников А. Г., Инженерно-физический ж., 1967, 13, № 1, 114
381. Симкин Д. Ю., Коппанг Р. Р., Ракетная техника и космонавтика, 1963, № 9, 172
382. Сиярев Г. Б., Некоторые вопросы механики, М., Оборонгиз, 1962, 51
383. Сиярев Г. Б., Некоторые вопросы механики, М., Оборонгиз, 1962, 64
384. Сиярев Г. Б., Некоторые вопросы механики, М., Оборонгиз, 1962, 80
385. Сиярев Г. Б., Некоторые вопросы механики, М., Оборонгиз, 1962, 107
386. Сиярев Г. Б., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Машиностроение», 1965, № 2, 99
387. Сиярев Г. Б., Добровольский М. В., Жидкостные ракетные двигатели, М., Оборонгиз, 1957
388. Смирнов Б. М., Чибисов М. И., Ж. эксперим. и теор. физ., 1965, 48, 939
389. Смолуховский М., Коагуляция коллоидов, М., ОНТИ, Главная редакция хим. литературы, 1936, 7
390. Соловьев А. Н., Буждан Я. М., Шелудяков Е. П., Тр. Всес. научно-техн. конференции по термодинамике, Секц. Теплофизические свойства веществ, Л., 1969, 73
391. Соркин Р. Е., Газотермодинамика ракетных двигателей на твердом топливе, М., Изд-во «Наука», 1967

392. Стернин Л. Е., Изв. АН СССР. Отд. техн. н. Сер. Механика и машиностроение, 1959, № 1, 41
393. Стефанов В. И., Тимрот Д. Л., Тоцкий Е. Е., Чжу Вэнь-хао, Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 1, 139
394. Стивенс Х. Г., Основы газовой динамики, М., ИЛ, 1963, 490
395. Страхович К. И., Разумов В. А., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Энергетика», 1967, № 1, 87
396. Струминский В. В., Докл. АН СССР, 1966, 171, 541
397. Ступоченко Е. В., Доценко Б. Б., Стаханов И. П., Самуйлов Е. В., Физическая газодинамика, М., Изд-во АН СССР, 1959, 39
398. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И., Релаксационные процессы в ударных волнах, М., Изд-во «Наука», 1965
399. Ступоченко Е. В., Самуйлов Е. В., Плешанов А. С., Рождественский И. Б., Ж. физ. химии, 1960, 34, 1265
400. Ступоченко Е. В., Стаханов И. П., Самуйлов Е. В., Плешанов А. С., Рождественский И. Б., Физическая газодинамика, М., АН СССР, 1959, 3
401. Суетин П. Е., Ивакин Б. А., Ж. техн. физ., 1961, 31, № 4, 499
402. Суетин П. Е., Ивакин Б. А., Калинин Б. А., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 180
403. Сурмели Н. А., Теплоемкость многокомпонентных газовых смесей. Технический отчет ЦИАМ № 213, 1963
404. Табачников А. Г., Инженерно-физический ж., 1962, 5, № 9, 25
405. Табачников А. Г., Инженерно-физический ж., 1963, 6, № 7, 54
406. Табачников А. Г., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1966, № 12, 67
407. Табачников А. Г., Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. н., 1968, № 4, 83
408. Табачников А. Г., Межеричкий С. М., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 188
409. Табачников А. Г., Межеричкий С. М., Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. н., 1969, № 2, 52
410. Табачников А. Г., Серюк Л. К., Инженерно-физический ж., 1965, 9, № 3, 332
411. Тарзиманов А. А., Инженерно-физический ж., 1961, № 9, 86
412. Тарзиманов А. А., Лозовой В. С., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 567
413. Тверская Н. П., Юдин И. П., Тр. Ленингр. гидрометеорол. ин-та, 1956, № 5, 55
414. Тезисы докладов III Всес. теплофизической конференции по свойствам веществ при высоких температурах (Гос. ком-т Сов. Мин. СССР по науке и технике, АН СССР, М-во энерг. и электрифик. СССР, АН Азерб. ССР, Азерб. н-и ин-т энерг.) Баку, АН Азерб. ССР, 1968
415. Теплофизические характеристики веществ, М., Ком-т стандартов, мер и измерит. приборов при Сов. Мин. СССР, 1968
416. Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969
417. Термические константы веществ. Справочник под ред. акад. Глушко В. П., М., Изд-во ВИНТИ АН СССР, вып. I, 1965; вып. II, 1966; вып. III, 1968; вып. IV, 1970
418. Термодинамические и переносные свойства химически реагирующих газовых систем, ч. I, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1967
419. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (Справочник в 2-х томах), изд. 2-е, под ред. акад. Глушко В. П., М., Изд-во АН СССР, 1962
420. Термодинамические свойства и свойства переноса газов, жидкостей и твердых тел., М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964
421. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания (Справочник в 3-х томах), 1-е изд. под ред. Глушко В. П., М., Изд-во АН СССР, 1956
422. Тетельбаум С. Д., Теплофизика высоких температур, 1969, 7, № 3, 579
423. Тимрот Д. Л., Уманский А. С., Теплофизика высоких температур, 1965, 3, № 3, 381
424. Тимрот Д. Л., Уманский А. С., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 2, 289
425. Тишин А. П., Дрегалли А. Ф., Аналитическое представление таблиц термодинамических функций индивидуальных веществ, Отчет № 17 по теме РТ-3, КАИ, 1963
426. Тишин А. П., Худяков В. А., Костин В. Н., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Авиац. техн.» (в печати)
427. Труды международного симпозиума по исследованию и применению низкотемпературной плазмы, Москва, 1965, М., Изд-во «Мир», 1966
428. Туницкий Н. К., Ж. эксперим. и теор. физ., 1938, 8, № 4, 417
429. Уайлд К. А., Ракетная техника и космонавтика, 1964, № 2, 194
430. Улыбин С. А., Теплофизика высоких температур, 1964, 2, № 4, 583
431. Улыбин С. А., Теплофизика высоких температур, 1967, 5, № 4, 716
432. Улыбин С. А., Газ пром-сть, 1968, № 12, 36
433. Улыбин С. А., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 3, 442
434. Улыбин С. А., Бугров В. П., Ильин А. В., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 2, 214
435. Усманов А. Г., Бакиров Н. У., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Нефть и газ», 1962, № 12, 69
436. Усманов А. Г., Бакиров Н. У., Ж. физ. химии, 1962, 36, 591
437. Усманов А. Г., Бережной А. Н., Ж. физ. химии, 1960, 34, 907
438. Усманов А. Г., Бережной А. Н., Конвективный и лучистый теплообмен, М., Изд-во АН СССР, 1960, 188
439. Усманов А. Г., Бережной А. Н., Ж. физ. химии, 1963, 37, 179
440. Усманов А. Г., Бережной А. Н., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Химия и химич. технология», 1965, 9, № 2, 218
441. Усманов А. Г., Нафиков Э. М., Изв. Высш. уч. зав. СССР. «Химия и химич. технология», 1963, 6, № 1, 147
442. Фей Дж. А., Кемп Н. Х., Ракетная техника и космонавтика, 1963, № 12, 27
443. Физическая акустика, т. 2. ч. А. Свойства газов, жидкостей и растворов, М., Изд-во «Мир», 1968,
444. Физическая газодинамика, под ред. Предводителя А. С., М., Изд-во АН СССР, 1959
445. Физическая газодинамика ионизированных и химически реагирующих газов, под ред. Предводителя А. С., М., Изд-во «Наука», 1968
446. Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов высоких температур, под ред. Предводителя А. С., М., Изд-во АН СССР, 1962
447. Филинова Г. П., Ишкин И. П., Инженерно-физический ж., 1961, 4, № 10, 9
448. Филоненко П. И., Тр. ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 1953, № 490
449. Франкль Ф. И., Докл. АН СССР, 1947, 58, 381
450. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкости, М., Изд-во АН СССР, 1945

451. Фукс Н. А., Механика аэрозолей, М., Изд-во АН СССР, 1955
452. Фукс Н. А., Испарение и рост капель в газовой среде, М., Изд-во АН СССР, 1958
453. Хайлов В. М., Теплофизика высоких температур, 1968, 6, № 5, 863
454. Хачкурузов Г. А., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 5, 630
455. Хилл Т., Статистическая механика, М., ИЛ, 1960
456. Хирс Д., Паунд Г., Испарение и конденсация, М., Изд-во «Металлургия», 1966
457. Хоглунд Р., Карлсон Д., Байрон С., Ракетная техника и космонавтика, 1963, № 2, 44
458. Хотимский В. И., Выравнивание статистических рядов по методу наименьших квадратов, 2-е изд., М., Госстатиздат, 1959
459. Цедерберг Н. В., Теплопроводность газов и жидкостей, М.-Л., Гостехиздат, 1963
460. Цедерберг Н. В., Попов В. Н., Андреев И. И., Теплоэнергетика, 1965, № 4, 84
461. Циклис Д. С., Поляков Е. В., Ж. физ. химии, 1967, 41, 3145
462. Цителаури Н. Н., Свойства газов при высоких температурах, М., Изд-во «Наука», 1967, 27
463. Цителаури Н. Н., Канд. диссерт., Москва, ЭНИН им. Г. М. Кржижановского, 1969
464. Цойман Г. И., Каменецкий В. Р., Инженерно-физический ж., 1966, 11, № 6, 751
465. Цыкало А. Л., Теплофизика высоких температур, 1966, 4, № 5, 637
466. Цыкало А. Л., Ж. физ. химии, 1968, 42, 499
467. Цыкало А. Л., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 198
468. Цыкало А. Л., Изв. АН БССР. Сер. физ.-энерг. н., 1969, № 2, 110
469. Черенков А. С., Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1968, вып. 101, 60
470. Черных М. М., Прикл. механ. и теор. физ., 1965, № 1, 95
471. Чусов М. А., Ж. техн. физ., 1968, 38, № 7, 1157
472. Чэппен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, М., ИЛ, 1960
473. Шайхиев Г. Ф., Усманов А. Г., Тепло- и массоперенос, т. 7, Минск, Изд-во «Наука и техника», 1968, 217
474. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1965, № 4, 25
475. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1965, № 3, 49
476. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н., Инженерно-физический ж., 1968, 14, № 2, 322
477. Шелудяков Е. П., Исследование теплофизических свойств веществ, Новосибирск, Изд-во «Наука», 1967, 181
478. Шейндлин А. Е., Вест. АН СССР, 1966, № 6, 48
479. Шишкин Н. С., Облака, осадки и грозное электричество, Л., Гидрометеорологическое изд-во, 1964
480. Шлихтинг Г., Теория пограничного слоя, М., Изд-во «Наука», 1969
481. Шмыглевский Ю. Д., Прикл. матем. и механ., 1957, 21, № 2, 195
482. Шмыглевский Ю. Д., Докл. АН СССР, 1958, 122, 782
483. Шпильрайн Э. Э., Докт. диссерт., Москва, МЭИ, 1963
484. Шпильрайн Э. Э., Фомин В. А., Цицаркин А., Теплофизические свойства окислов бора, алюминия, бериллия. Отчет ИВТ АН СССР, 1967
485. Шекатолина С. А., Канд. диссерт., Одесса, ОТИ, 1967
486. Шекатолина С. А., Теплофизические свойства жидкостей и газов при высоких температурах и плазмы, М., Изд-во стандартов, 1969, 123
487. Эккерт Э. Р., Ибель В. Е., Эрвин Т. Ф., Термодинамические свойства и свойства переноса газов, жидкостей и твердых тел, М.-Л., Изд-во «Энергия», 1964, 44
488. Эпштейн П. С., Курс термодинамики, М., Гостехиздат, 1948
489. Югай Ф. С., Волгин Б. П., Инженерно-физический ж., 1965, 9, № 6, 703
490. Якайтис Ф. Л., Реактивная техника, сб., М.-Л., ОНТИ НКТП СССР, 1936, № 1
491. Якайтис Ф. Л., Реактивное движение, сб., М.-Л., ОНТИ НКТП СССР, 1936, № 2, 62
492. Яковлева В. Ф., Серегина В. И., Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та, 1964, 147, 165
493. Янг В. Т., Ракетная техника и космонавтика, 1962, № 5, 157
494. Abrahamson A. A., Phys. Rev., 1963, 130, 693
495. Abrahamson A. A., Phys. Rev., 1964, 133 A, 990
496. Adams D. M., J. Spacecraft and Rockets, 1968, 5, № 2, 173
497. Adams D. M., AIAA Journal, 1969, № 7, 1398
498. Ahlberg T., Hamilton S., Midgal D., Nilsson E., ARS Journal, 1961, 31, № 5, 33
499. Ahlert R. C., Wenzel L. A., A. I. Ch. E. Journal, 1969, 15, № 2, 256
500. AIAA Bull., 1965, 2, № 3, 109
501. Alder B. J., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1966, 70, 9-10, 968
502. Amdur I., Planet. and Space Sci., 1961, 3, 228
503. Amdur I., A. I. Ch. E. Journal, 1962, 8, № 4, 521
504. Amdur I., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 369
505. Amdur I., Malinauskas A. P., J. Chem. Phys., 1965, 42, 3355
506. Amdur I., Mason E. A., Phys. Fluids, 1958, 1, 370
507. Amdur I., Shuler L. M., J. Chem. Phys., 1963, 38, 188
508. Andrussov L., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 279
509. Andrussov L., Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1967, 71, № 5, 528
510. Anthony R. G., Himmelblau D. M., J. Phys. Chem., 1963, 67, 1083
511. Arbit H. A., Dickerson R. A., Clapp S. D., Nagai C. K., AIAA Paper N-68-618, AIAA Joint Specialist Conf., June 10, 1968
512. Ascough J. C., Aeronaut. Res. Council Repts and Mem., 1968, № 3522
513. Atagündüz G., Brennstoff-Wärme-Kraft, 1967, 19, № 8, 391
514. Atoji M., J. Chem. Phys., 1956, 25, 174
515. Back L. H., Massier P. F., Gier H. L., AIAA Journal, 1965, 3, № 9
516. Bae Jae H., Reed T. M., III, Industr. and Engng Chem. Fundament, 1967, 6, № 1, 67
517. Bahadur J., Madan M. P., Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1960, A26, № 1, 64
518. Bahethi O. P., Gambhir R. S., Saxena S. C., Z. Naturforsch. a., 1964, 19, 1478
519. Baker C. E., J. Chem. Phys., 1967, 46, 2846
520. Baker C. E., Brokaw R. S., J. Chem. Phys., 1964, 40, 1523
521. Baker C. E., Brokaw R. S., J. Chem. Phys., 1965, 43, 3519
522. Barbe C., Entropie, 1966, № 10, 61
523. Barker J. A., Smith F., Austral. J. Chem., 1960, 13, № 1, 171
524. Barnard A. I., Proc. Roy. Soc., 1953, 220, 132
525. Baron J. D., Roof J. G., Wells F. W., J. Chem. and Engng Data, 1959, 4, № 3, 283
526. Bartlett R. W., Hall I. K., Ceram. Bull., 1956, 44, № 5, 444

527. Bartz D. R., *Transport Properties in Gases*, Evanston, Ill., Northwestern Univ. Press, 1958, 105
528. Barua A. K., Chakraborti P. K., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2817
529. Barua A. K., Chakraborti P. K., Saran A., *Molecular Phys.*, 1965, **9**, № 1, 9
530. Barua A. K., Das Gupta A., *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2243
531. Barua A. K., Dastidar T. K. R., *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**, 4140
532. Barua A. K., Manna A., Mukhopadhyay P., *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 2422
533. Batabyal A. K., Barua A. K., *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 2557
534. Banner E., Zlotnick M., *ARS Journal*, 1959, **29**, № 10, Part 1, 721
535. Bauknight C. W., *Transport Properties in Gases*, Evanston, Northwestern Univ. Press, 1958, 89
536. Bauknight C. W., *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*, Ed. Touloukian, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1959, 92
537. Bauknight C. W., *Proc. 4th Internat. Conf. Ionization Phenomena Gases*, Uppsala, 1959. Vol. 2, Amsterdam, 1960, 584
538. Beer H., *Canad. J. Chem. Engng*, 1969, **47**, № 1, 92
539. Behringer K., Kollmar W., Mentel J., *Z. Phys.*, 1968, **215**, 127
540. Berechnung thermodynamischer Stoffwerte von Gasen und Flüssigkeiten. VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966
541. Bernstein R. B., *Atomic collisions processes*, Amsterdam, 1964
542. Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., *Transport Phenomena*. New York, Wiley, 1965
543. Bitttrich H. J., *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1967, **235**, № 3-4, 165
544. Blais N. C., Mann J. B., *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1459
545. Blanchet J. L., Parent J. R., Courtois P. A., *Canad. J. Chem. Engng*, 1967, **45**, № 5, 264
546. Blanks R. F., Prausnitz J. M., *A. J. Ch. E. Journal*, 1962, **8**, № 1, 86
547. Bloomer O. T., Peck R. E., *A. J. Ch. E. Journal*, 1960, **6**, № 2, 240
548. Boll R. H., *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1108
549. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral J. Chem.*, 1963, **16**, № 1, 1
550. Boynton F. P., *J. Chem. Phys.*, 1960, **33**, 1880
551. Boynton F. P., *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*, New York—London, Gordon and Breach Science Publishers, 1963, 187
552. Bragg S. L., *ARS Journal*, 1960, **30**, № 9, 910
553. Brambert R., *Transport Properties in Gases*, Evanston, Northwestern Univ. Press, 1958
554. Brand W., *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 501
555. Brandmaier H. E., Harnett J. J., *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*. Eds Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960, 69
556. Brau C. A., *Phys. Fluids*, 1967, **10**, № 1, 48
557. Bray K. N. C., *J. Fluid Mech.*, 1959, **6**, 1
558. Bray K. N. C., *ARS Journal*, 1961, **31**, № 6, 831
559. Bray K. N. C., *Ninth Symposium (International) on Combustion*. New York, Acad. Press, 1963
560. Bray K. N. C., *Aeronautics and Astronautics*. Southampton Univ. Report 260, September, 1964
561. Brezing D., *AIAA Journal*, 1965, **3**, № 8, 1422
562. Brinkley S. R., *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 563
563. Brinkley S. R., *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 107
564. Brinkley S. R., *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 1947
565. Brinkley S. R., *Industr. and Engng Chem.*, 1951, **43**, 2471
566. Brinkley S. R., *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*. Eds Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960, 74
567. Brinkley S. R., Lewis B., *Chem. and Engng News*, 1949, **27**, 2540
568. Brion H., Moser C., Nesbet J., *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 1950
569. Brokaw R. S., *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 391
570. Brokaw R. S., *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 571
571. Brokaw R. S., *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1005
572. Brokaw R. S., *Planet. and Space Sci.*, 1961, **3**, № 2, 238
573. Brokaw R. S., *Phys. Fluids*, 1961, **4**, № 8, 944
574. Brokaw R. S., *Techn. Rept. NASA*, № R81, 1961
575. Brokaw R. S., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 271
576. Brokaw R. S., *Internat. J. Engng Sci.*, 1965, **3**, № 3, 251
577. Brokaw R. S., Butler N., *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1636
578. Brokaw R. S., Svehla R. A., *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 4643
579. Brown B., *Pyrodynamics*, 1965, **3**, 221
580. Browning R., Fox J. W., *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, **278**, № 1373, 274
581. Bruch L. W., *Phys. Fluids*, 1967, **10**, № 12, 2531
582. Brush S. G., *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 792
583. Brush S. G., *Progr. High Temperat. Phys. and Chem. Vol. 1*. Oxford—London—Edinburgh—New York—Toronto—Sydney—Paris—Braunschweig, Pergamon Press, 1967, 1
584. Bryant R. A., *Hydraul. and Fluid Mech.*, Oxford—London—Edinburgh—Paris—Frankfurt—New York, Pergamon Press, 1964, 307
585. Büchler A., Berkowitz-Mattuck J. B., *Advances High Temperat. Chem. Vol. 1*. New York—London, Acad. Press, 1967, 95
586. Buckingham R. A., *Planet. and Space Sci.*, 1961, **3**, 205
587. Buckingham R. A., Corner J., *Proc. Roy. Soc. A*, 1947, **189**, 118
588. Buckingham R. A., Duparc D. M., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 378
589. Buckingham R. A., Fox J. W., Gale E., *Proc. Roy. Soc. A*, 1965, **284**, № 1397, 237
590. Buddenberg J. W., Wilke C. R., *Industr. and Engng Chem.*, 1950, **41**, 1345
591. Burch L. G., Raw C. I. G., *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 2798
592. Burghardt A., Zaleski T., *Chem. stosow.*, 1969, **B6**, № 1, 33
593. Burhorn F., *Z. Phys.*, 1959, **155**, 42
594. Burwell W. G., Sarli V. J., Zupnik T. F., *Chem. Engng Progr. Sympos. Series*, 1966, **62**, № 61, 125
595. Bather E. G., Dadson R. S., *Proc. Roy. Soc. A*, 1964, **277**, № 1371, 448
596. Camac M., Feinberg R. M., *J. Fluid Mech.*, 1965, **21**, № 4, 673
597. Cambel A. B., Duclos D. P., Anderson T. P., *J. Fluid Mech.*, 1963, **17**, № 4, 631
598. Cambhir R. S., *J. Phys. (Gr. Brit.)*, 1969, **D2**, № 3, 463
599. Capitelli M., Cramarossa F., Provenzano G., Molinari E., *Ricerca scient.*, 1968, **38**, № 7-8, 695
600. Carbo R., *Afinidad*, 1966, **23**, № 245, 405

601. Carlson D. I., Hoglund R. F., *AIAA Journal*, 1964, № 11, 1980
602. Carrá S., Zanderighi L., *Nuovo cimento*, 1967, **B49**, № 1, 133
603. Carroll D. L., Lo Hing Y., Stiel L. I., *J. Chem. and Engng Data*, 1968, **13**, № 1, 53
604. Carswell A. I., Stryland I. C., *Canad. J. Phys.*, 1963, **41**, № 4, 708
605. Chapman S., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 257
606. Chenavas J.-C., Durand F., Bonnier E., *Génie chim.*, VII, 1966, **96**, № 1
607. Chen N. H., Othmer D. F., *J. Chem. and Engng Data*, 1962, **7**, № 1, 37
608. Chen Ru-yong, Henderson D., Davidson S. G., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, 1965, **54**, № 6, 1514
609. Childs G. E., Henley H. J. M., *Cryogenics*, 1968, **8**, № 2, 94
610. Chu S. T., *Jet Propuls.*, 1958, **28**, № 4, 252
611. Clifton D. G., *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1417
612. Clifton D. G., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 472
613. Colbert D. L., Powell B. D., Abernethy R. B., *AIAA Paper*, 1969, № 734, 7pp.
614. Coles D. E., *Internat. Aeronaut. Soc.*, 1954, № 7
615. *Combustion and Propulsion. Fifth AGARD Colloquium*, Braunschweig, 1962, Eds Hagerty R. P. et al., Pergamon Press, Oxford, 1963
616. Coremans J. M. J., Beenakker J. J. M., *Physica*, 1960, **26**, № 8, 653
617. Courtney A. J., *ARS Journal*, 1961, **31**, № 6, 751
618. Courtney W. G., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2009
619. Courtney W. G., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2018
620. Courtney W. G., *Ninth Symposium (International) on Combustion*. New York, Cornell Univ. Acad. Press, 1963, 799
621. Cowling T. G., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1964, **15**, № 8, 959
- 621a. Crampel B., *Entropie*, 1966, № 9, 17
622. Crampel B., Barrere S., Lemaitre P., *ONERA-NT 91*, 1965
623. Crampel B., Barrere S., Lemaitre P., *ONERA-NT 92*, 1965
624. Crampel B., Barrere S., Lemaitre P., Jaubert J., *ONERA-NT 90*, 1965
625. Crowe C. T., Nicholls J. A., Morrison R. B., *Ninth Symposium (International) on Combustion*. New York—London, Acad. Press, 1963, 395
626. Crowe C. T., *AIAA Journal*, 1967, **5**, № 5, 10
627. Cruickshank A. J. B., Windsou M. L., Young C. L., *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, № 9, 2341
628. Cruise D. R., *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 3797
629. Curtiss C. F., *Annual Rev. Phys. Chem.* Vol. 18. Palo Alto, Calif., Annecal Revs. Inc., 1967, 125
630. Curtiss C. F., Dahler J. S., *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2352
631. Curtiss C. F., Hirschfelder Bird R., *Transport Properties in Gases*. Evanston, Northwestern Univ. Press, 1958, 3
632. Curtiss C. F., McFloy M. B., Hoffman D. K., *Internat. J. Engng Sci.*, 1965, **3**, № 3, 269
633. Curtiss C. F., Muckenfuss C., *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1619
634. Dadiou A., Damm R., Schmidt E. W., *Raketentreibstoffe*. Wien—New York, Springer, 1968
635. Daffy R. E., *AIAA Journal*, 1965, **3**, № 2, 36
636. Dahler J. S., *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*. Ed. Touloukian, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1959, 144
637. Dahler J. S., Sather N. F., *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2363
638. Dalgarno A., Lynn N., *Proc. Phys. Soc. A*, 1956, **69**, 821
639. Dalgarno A., Smith F. J., *Planet. and Space Sci.*, 1962, **9**, Jan.-Febr., 1
640. Dalgarno A., Smith F. J., *Proc. Roy. Soc. A*, 1962, **267**, № 1330, 417
641. Damasins G., Thodos G., *Industr. and Engng Chem. Fundament*, 1963, **2**, № 1, 73
642. Damkohler G., Edse R., *Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 178
643. Das Gupta A., Barua A. K., *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2849
644. Davies R. H., Mason E. A., Mann R. J., *Phys. Fluids*, 1965, **8**, № 3, 444
645. Dean D. E., Stiel L. I., *A. I. Ch. E. Journal*, 1965, **11**, № 3, 526
646. Denbigh K., *The Principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge, 1957
647. Deniel Y., *Thermodyn. chim.*, Paris, 1969, 115
648. De Rocco A. G., Hoover W. G., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 916
649. De Rocco A. G., Storvick T. S., Spurling T. H., *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 997
650. *Design Data in Aeronautics and Astronautics*, Eds, Morrison R., Wiley J., 1961
651. Desloge E. A., *Amer. J. Phys.*, 1964, **32**, № 10, 733
652. Desloge E. A., *Amer. J. Phys.*, 1964, **32**, № 10, 742
653. Desloge E. A., *Amer. J. Phys.*, 1962, **30**, № 12, 911
654. Desré P., Durand F., Bonnier E., *Rev. internat. hautes temp. et réfractaires*, 1964, № 4, 321
655. Diaz P. M., *An. Real. soc. esp. fis. y quim. Ser. B*, 1963, **59**, № 2, 75
656. Di-Pippo R., Kestin J., *Advanced Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures*, New York, Amer. Soc. Mech. Engrs, 1965, 32
657. Di-Pippo R., Kestin J., *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, № 5, 2192
658. Dirac P. A. M., *Proc. Roy. Soc.* 1929, **A**, 123, 714
659. Dobbins T. O., *Wright Air Development Center TR-59-757*, 1959
660. Dobbins R. A., Strand L. D., *AIAA Paper*, 1969, № 69-146
661. Donegan A., Farber M., *Jet Propuls.*, 1956, **26**, № 3, 164
662. Donth E., *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1966, **233**, № 3-4, 177
663. Donth E., *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1966, **233**, № 5-6, 365
664. Donth E., Hecht G., *Z. phys. Chem. (DDR)*, 1968, **239**, № 3-4, 232
665. Dorn W. S., *J. Chem. Phys.*, 1960, **32**, 1490
666. Duclaux J., *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1962, **59**, № 6, 560
667. Duclaux J., *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1962, **59**, № 10, 987
668. Duclaux J., *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1963, **60**, № 3, 374
669. Duclaux J., *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1963, **60**, № 6, 737
670. Duclaux J., *J. chim. phys. et phys.-chim. biol.*, 1963, **60**, № 10, 1179
671. Dymond J. H., Smith E. B., *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, № 8, 1378
672. Dymond J. H., Rigby M., Smith E. B., *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 2801
673. Ellis C. P., *S. Afric. J. Sci.*, 1962, **58**, № 4, 115
674. *Energy transfer in gases*, New York, Interscience, 1964
675. Ernst M. H., Dorfman J. R., Cohen E. G. D., *Physica*, 1965, **31**, № 4, 493
676. Eschenroeder A. Q., Boyer D. W., Hall T. G., *Phys. Fluids*, 1962, **5**, № 5, 615

677. Eubank P. T., Smith J. M., A. I. Ch. E. Journal, 1962, 8, № 1, 117
678. Everett D. H., Trans. Faraday Soc., 1965, 61, 1637
679. Fallon R. J., Mason E. A., Vanderslice J. T., Astrophys. J., 1960, 131, 12
680. Fallon R. J., Tobias J., Vanderslice J. T., J. Chem. Phys., 1961, 34, 167
681. Feder J., Russel K. C., Lothe J., Pound G. M., Advances Phys., 1966, vol. 15
682. Fehling H. R., J. Inst. Fuel, 1948, 21, 221; 241
683. Fehling H. R., J. Inst. Fuel, 1949, 22, 123
684. Fiore A. W., J. Spacecraft and Rockets, 1966, 3, № 5, 756
685. Pitts D. D., Annual Rev. Phys. Chem. vol. 17. Palo Alto, Calif., Annual Revs, Inc., 1966, 59
686. Flynn L. W., Thodos G., A. I. Ch. E. Journal, 1962, 8, № 3, 362
687. Flynn L. W., Thodos G., J. Chem. and Engng Data, 1961, 6, № 3, 457
688. Freck D. V., Roberts A. G., J. Inst. Fuel, 1965, 38, 295
689. Frost A. A., J. Chem. Phys., 1956, 25, 1150
690. Fuchs W., Glaser F., Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, 689
691. Galloway T. R., Sage B. H., Internat. J. Heat and Mass Transfer, 1967, 10, 1195
692. Galloway T. R., Sage B. H., Internat. J. Heat and Mass Transfer, 1968, 11, 539
693. Gambhir R. S., J. Phys. (Gr. Brit.), 1969, D2, № 3, 463
694. Gambhir R. S., Brit. J. Appl. Phys., 1967, 18, № 12, 1773
695. Gandhi J. M., Saxena S. C., Indian J. Pure Appl. Phys., 1964, 2, № 3, 83
696. Gandhi J. M., Saxena S. C., Indian J. Pure Appl. Phys., 1965, 3, № 8, 312
697. Garbin R. A., J. Chem. Phys., 1968, 48, 2235
698. Gegg D. G., Purchas D. B., Industr. Chemist., 1963, 39, № 4, 204
699. Gegg D. G., Purchas D. B., Brit. Chem. Engng, 1965, 10, № 12, 850
700. Ghosh M. K., Chatterjee A., Chem. Age India, 1967, 18th Anniversary, 943
701. Gilbert A., Allport J., Dunlap R., ARS Journal, 1962, 32, № 12, 1929
702. Gin W., Jet Propuls., 1958, 28, № 2, 15
703. Ginell R., Advanced Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures, New York, Amer. Soc. Mech. Engrs, 1965, 41
704. Ginter M. L., Battino R., J. Chem. Phys., 1965, 42, 3222
705. Glayz R. D., ARS Journal, 1962, 32, № 5, 773
706. Gluscho V. P., Gurvich L. V., Medvedev V. A., Thermodynamics. Vol. 2, Vienna, 1966, 597, Discuss. 621
707. Goldwasser S. R., Industr. and Engng Chem., 1959, 51, 595
708. Gordon G. D., J. Appl. Phys., 1959, 30, № 11, 1759
709. Gordon J. S., Robinson R., Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems, New York—London Gordon and Breach Sci. Publisher, 1963, 39
710. Gordon L. J., ARS Journal, 1960, 30, № 1, 115
711. Gordon L. J., ARS Journal, 1961, 31, № 3, 374
712. Gordon L. J., Boerlin H. E., Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the First Conference (1959). Eds. Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960, 152
713. Gordon S., Zeleznik F. J., ARS Journal, 1962, 32, № 8, 1195
714. Gordon S., Zeleznik F. J., NASA Techn. Note D-1737, 1963
715. Gordon S., Zeleznik F. J., Huff V. N., NASA Techn. Note D-132, 1959
716. Greiner L., ARS Journal, 1960, 30, № 12, 1161
717. Greiner L., J. Spacecraft and Rockets, 1964, 1, № 3, 339
718. Greiner L., J. Spacecraft and Rockets, 1964, 1, № 4, 446
719. Greiner L., J. Spacecraft and Rockets, 1965, 2, № 4, 612
720. Grelecki C. J., Tannenbaum S., ARS Journal, 1962, 32, № 8, 1189
721. Guderley G., Hantsch E., Z. Flugwiss., 1955, 3, № 9, 305
722. Guentert E. C., Neumann H. E., Techn. Report NASA, № R-53, 1958
723. Gupta S. C., Physica, 1967, 35, № 3, 395
724. Gupta G. P., Saxena S. C., A. I. Ch. E. Journal, 1968, 14, № 3, 519
725. Gupta G. P., Saxena S. C., Canad. J. Phys., 1967, 45, № 3, 1418
726. Gutweiler I., Raw C. J. G., J. Chem. Phys., 1968, 48, 2413
727. Hall K. R., Canfield F. B., Physica, 1967, 33, № 2, 481
728. Hall T. G., Eschenroeder A. Q., Klein M., ARS Journal, 1960, 30, № 2, 188
729. Hall T. G., Russo A. L., Cornell Aeronaut. Lab. Report № AD-1118-A6, 1966
730. Handbook of Chemistry and Physics. A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, 37-th edition, Eds Hodgman C. D., Weast R. C., Selby S. M., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1955-1956
731. Hanley H. J. M., Childs G. E., Science, 1968, 159, № 3819, 1114
732. Hanley H. J. M., McCarty R. D., Senegers J. V., J. Chem. Phys., 1969, 50, 857
733. Hansen C. F., NASA Techn. Report TR-50, 1960
734. Hansen C. F., Phys. Fluids, 1961, 4, № 7, 926
735. Hansen C. F., Early R. S., Alzofon F. E., Witterborn F. C., Techn. Rept. Nat. Aeronaut. and Space Admin., 1959, NR-2711, 25pp.
736. Harker J. H., J. Inst. Fuel, 1967, 40, № 316, 206
737. Harper M. J., J. Brit. Interplanet. Soc., 1965, 20, № 2, 43
738. Harris G. M., J. Chem. Phys., 1959, 31, 1211
739. Hartmann B. A., Marrone P. B., Phys. Fluids, 1961, 4, № 5, 535
740. Haase H. R., Cook W. R., Proc. Roy. Soc. A, 1924, 125, 196
741. Haase H. R., Cook W. R., Philos. Mag., 1931, 12, 554
742. Hawksworth W. A., J. Chem. Phys., 1961, 35, 1534
743. Hecht G., Donth E., Z. phys. Chem. (DDR), 1968, 239, № 1-2, 1
744. Higgins L. D., Smith F. J., Molecular Phys., 1968, 14, № 4, 399
745. High Temperature Aspects of Hypersonic Flow. Ed. Nelson W. C., AGARDograph 68, London, Pergamon Press, 1964
746. Hill F. K., Unger H. F., Dickens W. P., AIAA Journal, 1967, 5, № 5, 54
747. Hill P. G., Witting H., Demetri E. P., Trans. ASME, Ser. C. 1963, 85, № 4, 17
748. Hilsenrath J., Selected Combustion Problems, London, 1956, vol. 2, 199
749. Hilsenrath J., Klein M., Sumida D. Y., Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids. Ed. Touloukian, Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1959
750. Hilsenrath J. et al., Tables of thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen, nitrogen, oxygen and steam. London, Pergamon Press, 1960
751. Hinze J. O., Appl. Scient. Res. A, 1949, 1, № 4, 263

752. Hinze J. O., Appl. Scient. Res. A, 1949, 1, № 4, 273
753. Hirata M., Nakahara T., J. Japan. Petrol. Inst., 1967, 10, № 10, 741
754. Hirschfelder J. O., Trans. ASME, 1954, 76, № 7
755. Hirschfelder J. O., Proceedings of the Joint Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, London, 1958, 133
756. Hirschfelder J. O., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds. Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 386
757. Hirschfelder J. O., Buchler R. J., McGee H. A. et al., Industr. and Engng Chem., 1958, 50, № 3, Part I, 375
758. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular theory of gases and liquids, New York, J. Wiley and Sons, 1964
759. Hirschfelder J. O., Eliason M. A., Ann. N.Y. Acad. Sci., 1957, 67, Art. 9., 451
760. Hirschfelder J. O., Taylor M. H., Kihara T., Rutherford R., Phys. Fluids, 1961, 4, № 6, 663
761. Hochstim A. R., Adams B., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds. Masi J. F., Tsai D. N., New York, Acad. Press, 1962, 410
762. Hofferan E. M., Hulbert H. M., J. Chem. Phys., 1951, 19, 232
763. Hoglund R. F., ARS Journal, 1962, 32, № 5, 662
764. Hofferan E. M., Gerardi G. J., J. Phys. Chem., 1969, 73, 525
765. Holub R., Chem. listy, 1968, 62, № 1, 87
766. Horn F., Schüller W., Dechema Monogr., 1957, 29, 143
767. Horn F., Troltenier U., Chem.-Ingr.-Techn., 1962, 34, 551
768. Hottel H. C., Williams G. C., Satterfield G. N., Thermodynamics Charts for Combustion Processes. J. Wiley and Sons, London—New York, 1949
769. Howe J. T., Viegas J. R., Interplanetary Miss. Conf. 9th Annual Amer. Astronaut. Soc. Meet., Los Angeles, Calif., Jan. 15th—17th, 1963, New York, 1963, 1-19
770. Huck R. I., Thornton E., Proc. Phys. Soc., 1967, 92, № 1, 244
771. Huff J. A., Reed T. M., III, J. Chem. and Engng Data, 1963, 8, № 3, 306
772. Huff V. N., Gordon S., Morrell V. E., NASA Rept. 1037, 1951
773. Hurle, Russo A. L., Hall T. G., J. Chem. Phys., 1964, 40,
774. Hust I. C., Gosman A. L., Advances Cryog. Engng, Vol. 9, New York, Plenum Press, 1964, 227
775. Hutchinson H. P., Chem. Engng Sci., 1962, 17, 703
776. Irving J. H., Kirkwood J. G., J. Chem. Phys., 1950, 18, 817
777. Isshiki N., Rept. Transp. Techn. Res. Inst., 1959, № 35
778. Iwasaki H., Takahashi H., Bull. Chem. Res. Inst. Non-Aqueous Solut. Tohoku Univ., 1961, 10, № 1-2, 81
779. James H. M., Coolidge A. S., Present R. D., J. Chem. Phys., 1936, 4, 187
780. Jenkins R. M., Hoglund R. F., AIAA Paper, 1969, № 69-541
781. Joshi K. M., Saxena S. C., Physica, 1961, 27, № 3, 329
782. Joshi K. M., Saxena S. C., Physica, 1961, 27, № 12, 1101
783. Kalvinkas J. J., AIAA Bull., 1965, 2, № 5, 244
784. Kandiner H. J., Brinkley S. R., Industr. and Engng Chem., 1950, 42, № 5, 850
785. Kantrowitz A., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1097
- 785a. Kavanau L. L., Trans. ASME, 1955, 77, № 5, 617
786. Kehiaian H., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1963, 11, № 8, 479
787. Kehiaian H., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1963, 11, № 8, 487
788. Kehiaian H., Sosnowska-Kehiaian K., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1963, 11, № 9, 549
789. Kehiaian H., Sosnowska-Kehiaian K., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1963, 11, № 10, 583
790. Kehiaian H., Sosnowska-Kehiaian K., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1963, 11, № 10, 591
791. Keller J. B., Zumino B., J. Chem. Phys., 1959, 30, 1351
792. Kentzer C. P., Anderson W. A., AIAA Journal, 1965, 3, № 6, 1166
793. Kentzer C. P., Evans L. G., AIAA Journal, 1968, 6, № 3, 547
794. Kihara K., Taylor M. H., Hirschfelder J. O., Phys. Fluids, 1960, 3, 715
795. Kim S. K., Flynn G. P., Ross J., J. Chem. Phys., 1965, 43, 4166
796. Kim S. K., Ross J., J. Chem. Phys., 1965, 42, 263
797. Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the First Conference (1959), Eds. Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960
798. Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the Second Conference, April 1962, Eds. Bahn G. S., Gordon and Breach Sci. Publisher, London—New York, 1963,
799. Kingery W. D., J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 42, № 1, 6
800. Kingston A. E., J. Chem. Phys., 1965, 42, 719
801. Klein M., Hanley H. J. M., Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 2927
802. Klein M., Smith F. J., J. Res. Nat. Bur. Standards, 1968, A72, № 4, 359
803. Klein O., Z. Phys., 1932, 76, 226
804. Klementi E., Pitzer K. S., J. Chem. Phys., 1960, 32, 656
805. Kliegel J. R., Ninth Symposium (International) on Combustion, Cornell. Univ., New York, Acad. Press, 1963, 811
806. Kliegel J. R., Nickerson G. R., ARS Report № 1713-61, 1961
807. Kmoniček V., Hoffer V., Acta techn. (CSR), 1968, 13, № 4, 501
808. Kmoniček V., Maštovský J., Strojnický časop., 1965, 16, № 2, 121
809. Knacke O., Stranský I. N., Progress in Metal Physics. Eds. Chalmers B., King R., New York, Pergamon Press., 1956, vol. 6
810. Konowalow D. D., Carra S., Phys. Fluids, 1965, 8, № 9
811. Konowalow D. D., Taylor M. H., Hirschfelder J. O., Phys. Fluids, 1961, 4, № 5, 622
812. Kors D. L., Bassham L. B., Walker R. E., AIAA Paper № 69-470, AIAA 5th Propulsion Joint Specialist Conference, 1969
813. Kotani M., Proc. Phys. Math. Soc., Japan, 1942, 24, 76
814. Kotzner A., Opel G., Wiss. Z. Univ. Rostock. Math.-naturwiss. Reihe, 1967, 16, № 7, 915
815. Kreglewski A., J. Phys. Chem., 1969, 73, 608
816. Kreglewski A., Stryjek R., Bull. Acad. polon. sci. Cl. III, 1966, 14, № 5, 313
817. Kroepelin H., Kipping D. E., Pietruck H., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds. Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 626

818. Krupenie P. H., Mason E. A., Vanderslice J. T., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 2399
819. Kuentzmann P., *Rech. aerosp.*, 1969, № 131--Juil.-Août, 35
820. Kuthe R., *Z. Flugwiss.*, 1964, **12**, № 11, 407
821. Landis F., Nilson E. N., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 218
822. Landolt-Börnstein H. H., *Physikalische-Chemische Tabellen*, 1939
823. Larsen S. Y., Kilpatrick J. E., Lieb E. H., Jordan H. F., *Phys. Rev.*, 1965, **140**, № 1A, 129
824. Lawley K. P., Sutton L. E., *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 2680
825. Lawrence W. R., Goin K. L., *AIAA Journal*, 1968, **6**, № 5, 961
826. Le Grives E., Barrère S., *Rech. aéronaut.*, 1959, **68**, 31
827. Levine H. B., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3049
828. Lewis C. H., Neel C. A., *AIAA Journal*, 1964, **2**, № 10, 1847
829. Lezberg E. A., Langashire R. B., *Techn. Note NASA*, ND-1052, 1961
830. Lichtenthaler R. N., Schäfer K., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1969, **73**, 42
831. Liley P. E., *Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids*. Ed. Touloukian, McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, 48
832. Liley P. E., *J. Chem. and Engng Data*, 1960, **5**, № 3, 307
833. Liley P. E., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 313
834. Lothe J., Pound G. M., *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2080
835. Lowson G., Dahler J. S., *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 1456
836. Lugg G. A., *Analyt. Chem.*, 1968, **40**, № 7, 1072
837. McCormack K. E., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 849
838. McQuarrie D. A., Katz J. L., *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 2393
839. Magyar tud. akad. Automatiz. kutató int. közl., Budapest, 1967, **40**, № 17, 1
840. Marek J., Holub R., *Collect. Czechosl. chem. commun.*, 1964, **29**, № 5, 1085
841. Martin F. J., Yachter M., *Industr. and Engng Chem.*, 1951, **43**, 2446
842. Martin J. J., *Chem. Engng Progr. Sympos. Series*, 1963, **59**, № 44, 120
843. Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 169
844. Mason E. A., *J. Wash. Acad. Sci.*, 1963, **53**, № 9, 223
845. Mason E. A., Monchick L., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 1622
846. Mason E. A., Monchick L., *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2746
847. Mason E. A., Monchick L., *Ninth International Symposium on Combustion*, Ithaca, New York, Aug. 27—Sept. 1, 1962, New York—London, Acad. Press, 1963, 713
848. Mason E. A., Monchick L., *Humidity and Moisture: measurement and control in science and industry*, Vol. 3, New York, Reinhold Publ. Corp., London, Chapman and Hall Ltd., 1965, 257
849. Mason E. A., Rice W. E., *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 843
850. Mason E. A., Saxena S. C., *Phys. Fluids*, 1958, **1**, № 5, 361
851. Mason E. A., Schamp H. W., *Ann. Phys. (USA)*, 1958, **4**, 233
852. Mason E. A., Vanderslice J. T., Yos J. M., *Phys. Fluids*, 1959, **2**, № 6, 688
853. Mason E. A., Ubisch H. V., *Phys. Fluids*, 1960, **3**, № 3, 355
854. Mathur B. P., Saxena S. C., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1966, **4**, № 7, 266
855. Mathur G. P., Thodos G., *A. I. Ch. E. Journal*, 1963, **9**, № 5, 596
856. Mathur G. P., Thodos G., *A. I. Ch. E. Journal*, 1965, **11**, № 11, 164
857. Mathur G. P., Thodos G., *A. I. Ch. E. Journal*, 1965, **11**, № 4, 613
858. Mathur S., Saxena S. C., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1965, **3**, № 4, 138
859. Mathur S., Saxena S. C., *Appl. Scient. Res. A*, 1965, **15**, № 3, 203
860. Mathur S., Saxena S. C., *Appl. Scient. Res. A*, 1965-1966, **15**, № 6, 404
861. Mathur S., Saxena S. C., *Indian J. Phys.*, 1965, **39**, № 6, 278
862. Mathur S., Saxena S. C., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1965, **16**, № 3, 389
863. Mathur S., Saxena S. C., *Proc. Phys. Soc.*, 1966, **89**, № 3, 753
864. Mathur S., Saxena S. C., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1967, **5**, № 4, 114
865. Mathur S., Saxena S. C., *Appl. Scient. Res. A*, 1967, **17**, № 2, 155
866. Mathur S., Tondon P. K., Saxena S. C., *Molecular Phys.*, 1967, **12**, № 6, 569
867. Mayer J. E., Goeppert-Mayer M., *Statistical Mechanics*, New York, J. Wiley and Sons, 1940
868. Meador W. E., *Techn. Report NASA* № R-68, 1960
869. Michels A., Abels J. C., Seldam C. A., Fen G. W., *Physica*, 1960, **26**, № 6, 381
870. Michels H. H., Schneiderman S. B., *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems*, Eds Bahn G. S., Gordon and Breach, London, New York, 1963, 205
871. Miesse C., *J. Franklin Inst.*, 1957, **264**, № 5, 391
872. Miller W. H., Barrington D. K., *AIAA Paper* № 69-732, *AIAA 5th Propulsion Joint Specialist Conference*, 1969
- 872a. Mitchell T., *Magnetohydrodynamics*, Evanston, Northwestern Univ. Press, 1962, 89
873. Moffatt W. G., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 124
874. Monchick L., *Phys. Fluids*, 1959, **2**, № 6, 695
875. Monchick L., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 1676
876. Monchick L., Mason E. A., *Phys. Fluids*, 1967, **10**, № 7, 1377
877. Monchick L., Pereira A. N. G., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 3241
878. Monchick L., Yun K. S., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 654
879. Moore F. K., *ARS Journal*, 1962, September, 1415
880. Morgan J. E., Schiff H. I., *Canad. J. Chem.*, 1964, **42**, № 10, 2300
881. Morris S., Wyller A. A., *Astrophys. J.*, 1967, **150**, № 3, part 1, 877
882. Munn R. J., Mason E. A., Smith F. J., *Phys. Fluids*, 1965, **8**, № 6, 1103
883. Murray J. D., *J. Fluid Mech.*, 1965, **21**, part 3, 465
884. Nain V. P. S., Saxena S. C., *Indian J. Phys.*, 1967, **41**, № 3, 199
885. Naphtali L. M., *J. Chem. Phys.*, 1959, **31**, 263
886. Naphtali L. M., *Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the First Conference (1959)*. Eds Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960, 181
887. Naphtali L. M., *Industr. and Engng Chem.*, 1961, **53**, № 5, 387
888. Napolitano L. G., *Nuovo cimento*, 1963, **29**, № 6, 1298

889. Neumann K. K., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York — London, Acad. Press, 1962, 209
890. Noddings C. R., Mullet G. M., Handbook of Compositions at Thermodynamic Equilibrium, New York, J. Wiley and Sons, 1965
891. O'Connell J. P., Prausnitz J. M., Advanced Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures, New York, Amer. Soc. Mech. Engrs, 1965, 19
892. Offerhaus M. J., Physica, 1962, 28, № 1, 76
893. Ogryzlo E. A., Amer. J. Phys., 1967, 37, № 11, 1090
894. O'Neal C., Brokaw R. S., Phys. Fluids, 1962, 5, № 5, 567
895. O'Neal C., Brokaw R. S., Phys. Fluids, 1963, 6, № 12, 1675
896. Orgo D., Prace Komis. mat.-przyrodn. Poznań towarz. przyjaciół nauk, 1966, 11, № 3, 81
897. Othmer D. F., Chen H. T., Industr. Engng Chem. Process Design and Developm., 1962, 1, № 4, 249
898. Othmer D. F., Chen H. T., A. I. Ch. E. Journal, 1966, 12, № 3, 488
899. Pal A. K., Indian J. Phys., 1968, 41, № 11, 823
900. Panton R., J. Fluid Mech., 1968, 31, part 2, 273
901. Papers, Pres. 3-rd Symposium on Thermophys. Properties. New York, Amer. Soc. Mech. Engrs., 1965
902. Parker J. G., Phys. Fluids, 1952, 2, 449
903. Partel G., Riv. ingegneria, 1958, 8, № 6, 633
904. Pearson I., Fellingner R., Thermodynamic Properties of Combustion Gases, New York, Univ. Press, 1965, 213
905. Peng Tzy-cheng, Pindroh A. L., ARS Preprint, 1961, 1995
906. Peng Tzy-cheng, Pindroh A. L., Magneto-hydrodynamics, Evanston, Northwestern Univ. Press, 1962, 67
907. Pergament H. S., AIAA — ASME Paper 63-113, 1963
908. Peters K., Kappelmacher E., Voetter H., Gas, Wasser, Wärme, 1952, 6, 189
909. Peters R. L., Chem. Engng, 1961, 68, № 16, 133
910. Peters R. L., Design of Liquid, Solid and Hybrid Rockets, Hayden Book Co., Inc., New York, 1965, 239
911. Petrov G. I., Second International Conference on Space Engineering, D. Reidel Publ. Co., Dordrecht — Holland, Ed. J. Partel, 1969
912. Physics of high pressures and the condensed phase, Ed. Iiterbeek A. van, Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965
913. Pieper I. L., Dean L. E., Valentine R. S., J. Spacecraft and Rockets, 1967, 4, № 5, 700
914. Pieper I. L., Dean L. E., Valentine R. S., J. Spacecraft and Rockets, 1967, 4, № 6, 786
915. Porter R. N., Karplus M., J. Chem. Phys., 1961, 34, 167
916. Potter R. L., J. Chem. Phys., 1958, 28, 893
917. Potter R. L., Vanderkulk W., J. Chem. Phys., 1960, 32, 1304
918. Powell W. B., AIAA Paper № 69-468, AIAA 5th Propulsion Joint Specialist Conference, 1969
919. Priem R. J., Heidman M. E., Techn. Report NASA TR-67, 1960
920. Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962
921. Pujol Y., Entropie, 1968, № 20, 39
922. Rao G. V. R., ARS Journal, 1961, 31, № 11, 1488
923. Rao K. B., Doraiswamy L. K., Indian J. Technol., 1966, 4, № 5, 141
924. Raw C. J. G., J. Chem. Phys., 1961, 34, 1452
925. Raw C. J. G., Tang H., J. Chem. Phys., 1963, 39, 2616
926. Raynor D., Thorpe J. B. J., Aeronaut. Res. Council Current Papers, 1964, № 769
927. Read S. M., Vanderslice J. T., J. Chem. Phys., 1962, 36, 2366
928. Rees A., Proc. Phys. Soc., 1947, 59, 998
929. Reid R. G., Belenyessy L. I., J. Chem. and Engng Data, 1960, 5, № 2, 150
930. Reid R. G., Sherwood T., The Properties of Gases and Liquids. 2ed., New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1966
931. Retrieval Guide to Thermophysical Properties Research Literature. Vol 1, Book 1-3, Ed. Touloukian Y. S., New York, Mc Graw-Hill Book Co., 1960
932. Robbins E. J., Leckenby R. E., Nature, 1965, 206, № 4990, 1253
933. Rogers J. D., Zeigler K., McWilliams P., J. Chem. and Engng Data, 1962, 7, № 2, 179
934. Rosner M., Küng R., Dzung L. S., Forsch. Geb. Ingenieurwesens, 1963, B29, № 3, 65
935. Ross M., Hildebrand J. H., J. Chem. Phys., 1964, 40, 2397
- 935a. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, U. S. NBS, Circ. 500, Washington, 1952
936. Rosso A. D., Hoover W. G., J. Chem. Phys., 1962, 36, 916
937. Rowlinson J. S., J. Chem. Phys., 1951, 19, 827
938. Rowlinson J. S., Molecular Phys., 1963-1964, 7, № 4, 349
939. Rowlinson J. S., Repts Progr. Phys., 1965, 28, 169
940. Roy A. N., Das Gupta A., Indian J. Phys., 1966, 40, № 7, 404
941. Rydberg R., Z. Phys., 1932, 73, 376
942. Sackman J. L., Jet Propuls., 1958, 28, № 11, 765
943. Sahoo H. K., Sharma M. N., Indian J. Phys., 1961, 35, № 11, 573
944. Sahoo H. K., Sharma M. N., Madan M. P., Physica, 1961, 27, № 10, 994
945. Saksena M. P., Nain V. P. S., Saxena S., Indian J. Phys., 1967, 41, № 2, 123
946. Saksena M. P., Saxena S. C., Phys. letters, 1965, 18, № 2, 120
947. Saksena M. P., Saxena S. C., Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1965, A31, № 1, 26
948. Saksena M. P., Saxena S. C., Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1966, A32, № 2, 177
949. Saksena M. P., Saxena S. C., Appl. Scient. Res., 1967, 17, № 4-5, 326
950. Saksena M. P., Saxena S. C., Mathur S., Trans. Faraday Soc., 1967, 63, № 3, 591
951. Saksena M. P., Tondon P. K., Saxena S. C., Indian J. Pure and Appl. Phys., 1969, 7, № 2, 79
- 951a. Salé B., Rev. Inst. franç. pétrole, 1962, 17, № 4, 523
952. Samuylov E. V., Rogdestvensky I. B., Voskresenskaya N. V., Chitelaury N. N., Olevisny K. K., Shevelev V. P., Electr. MHD, Vienna, 1968, 4, 2249
953. Sandler S. I., Phys. Fluids, 1968, 11, № 12, 2549
954. Sang-Wook Kang, AIAA Journal, 1967, 5, № 7, 1288
955. Sarli V. J., Blackman A. W., Buswell R. F., Ninth Symposium (International) on Combustion, New York, Acad. Press., 1963, 231
956. Sarli V. J., Blackman A. W., Midgal P., AIAA-ASME Hypersonic Ramjet Conference, Vol. 1, New York, 1963
957. Sather N. F., Dahler J. S., J. Chem. Phys., 1962, 37, 1947
958. Satter A., Campbell J. M., Soc. Petrol. Engrs J., 1963, 3, № 4, 333
959. Saxena S. C., Agrawal J. P., J. Chem. Phys., 1961, 35, 2107

960. Saxena S. C., Bahethi O. P., *Molecular Phys.*, 1963-1964, 7, № 2, 183
961. Saxena S. C., Gambhir R. S., *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, 1963, 1, № 6, 208
962. Saxena S. C., Gambhir R. S., *Molecular Phys.*, 1963, 6, № 6, 577
963. Saxena S. C., Gambhir R. S., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, 14, № 7, 436
964. Saxena S. C., Gambhir R. S., *Proc. Phys. Soc.*, 1963, 81, № 4, 788
965. Saxena S. C., Gandhi J. M., *Revs Mod. Phys.*, 1963, 35, № 4, 1022
966. Saxena S. C., Joshi K. M., *Phys. Fluids*, 1962, 5, № 10, 1217
967. Saxena S. C., Joshi R. K., *Physica*, 1963, 29, № 8, 870
968. Saxena S. C., Joshi R. K., *Indian J. Phys.*, 1963, 37, № 9, 479
969. Saxena S. C., Joshi K. M., Ramaswamy S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1963, 1, № 12, 420
970. Saxena S. C., Mathur B. P., *Revs Mod. Phys.*, 1965, 37, № 2, 316
971. Saxena S. C., Mathur B. P., *Chem. Phys. Letters*, 1967, 1, № 5, 224
972. Saxena S. C., Narayanan T. K. S., *Industr. and Engng Chem. Fundament*, 1962, 1, № 3, 191
973. Saxena S. C., Saksena M. P., Gambhir R. S., *Brit. J. Appl. Phys.*, 1964, 15, № 7, 843
974. Saxena S. C., Saksena M. P., Gambhir R. S., Gandhi J. M., *Physica*, 1965, 31, № 3, 333
975. Sawyer R., Purgalis P., McMullen E., *AIAA Paper*, 1968, № 22, 7
976. Schotte W., *Industr. and Engng Chem.*, 1958, 50, № 4, 683
977. Schuyler F. L., *AIAA Journal*, 1968, 6, № 3, 573
978. Scully D. B., *Chem. Engng Sci.*, 1962, 17, Dec., 977
979. Selberg B. P., Nickols J. A., *AIAA Journal*, 1968, 6, № 3, 401
980. Seshadri D. N., Viswanath D. S., Kuloor N. R., *Indian J. Technol.*, 1968, 6, № 9, 251
981. Sherwood A. E., Mason E. A., *Phys. Fluids*, 1965, 8, № 9, 1577
982. Shin K. T., Ibele W. E., *Paper Amer. Soc. Mech. Engrs*, 1967, № WA/HT-1
983. Shiotsuka M., Choki N., *Chem. Factory*, 1968, 12, № 3, 111
984. Shiotsuka M., Choki N., *Chem. Factory*, 1968, 12, № 4, 100
985. Shkarofsky J. P., Bachynski M. P., Johnston T. W., *Planet. and Space Sci.*, 1961, 6, 24
986. Sichel M., *AIAA Journal*, 1967, 5, № 9, 1537
987. Siegel B., Schieler L., *Energetics of Propellant Chemistry*. J. Wiley and Sons, Inc., New York—London—Sidney, 1964
988. Sievers G. K., Tomazic W. A., Kinney G. R., *Techn. Report NASA*, № R-111, 1961
989. Simon M. A., Lin C. S., Hartnett J. P., *Internat. J. Heat and Mass Transfer*, 1965, 8, № 8, 1176
990. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 960
991. Sinanoğlu O., Vardya M. S., Mortensen E. M., Johnson W. C., *Phys. Fluids*, 1962, 5, № 6, 665
992. Singh Y., Bhattacharyya P. K., *J. Phys. (Gr. Brit.)*, 1968, B1, № 5, 922
993. Singh Y., Manna A., *J. Phys. (Gr. Brit.)*, 1969, B2, № 2, 294
994. Singh Y., Saran A., Barua A., *Indian J. Phys.*, 1967, 41, № 6, 426
995. Slater J. C., Kirkwood J. G., *Phys. Rev.*, 1931, 37, 682
996. Smith C. E., *AIAA Journal*, 1964, 2, № 1, 183
997. Smith F. J., Mason E. A., Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 1334
998. Smith F. J., Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, 1964, 41, 3560
999. Smith W. R., Missen R. W., *Canad. J. Chem. Engng*, 1967, 45, 36
1000. Smith W. R., Missen R. W., *Canad. J. Chem. Engng*, 1968, 46, № 4, 269
1001. Smitz G., Patt H. J., *Z. Phys.*, 1963, 171, № 3, 449
1002. Spengler G., Büchner E., *Brennstoff—Chemie*, 1963, 44, № 7, 217
1003. Srivastava B. N., Barua A. K., *Proc. Phys. Soc.*, 1961, 77, № 3, 677
1004. Srivastava B. N., Barua A. K., Chakraborti P. K., *Trans. Faraday Soc.*, 1963, 59, № 11, 2522
1005. Srivastava B. N., Chakraborti P. K., *Indian J. Phys.*, 1964, 38, № 1, 1
1006. Srivastava B. N., Das Gupta A., *Phys. Fluids*, 1966, 9, № 4, 722
1007. Srivastava B. N., Das Gupta A., *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 3592
1008. Srivastava B. N., Saran A., *Canad. J. Phys.*, 1966, 44, № 11, 2595
1009. Srivastava B. N., Srivastava I. B., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 2616
1010. Srivastava I. B., *Indian J. Phys.*, 1961, 35, № 2, 86
1011. Srivastava I. B., *Indian Phys.* 1962, 36, № 4, 193
1012. Steele D., Lippincott E. R., Vanderslice J. T., *Revs Mod. Phys.*, 1962, 34, 239
1013. Stein M., Voetter H., *Z. Elektrochem.*, 1953, 57, 119
1014. Stiel L. I., Thodos G., *A. J. Ch. E. Journal*, 1961, 7, № 4, 611
1015. Stiel L. I., Thodos G., *A. J. Ch. Journal*, 1962, 8, № 2, 229
- 1015a. Stiel L. I., Thodos G., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*, Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 352
1016. Stiel L. I., Thodos G., *Industr. and Engng Chem. Fundament.*, 1963, 2, № 3, 233
1017. Stiel L. I., Thodos G., *A. I. Ch. E. Journal*, 1964, 10, № 2, 275
1018. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, 1531
1019. Storey S. H., Van Zeggeren F., *Canad. J. Chem. Engng*, 1964, 42, 54
1020. Storey S. H., Van Zeggeren F., *Canad. J. Chem. Engng*, 1967, 45, № 5, 323
1021. Strunk M. R., Fensfield G. D., *A. I. Ch. E. Journal*, 1965, 11, № 3, 389
1022. Stumpf O., *Z. Flugwiss.*, 1968, 16, № 7, 241
1023. Sugawara S., Sato T., *Proc. 6th Japan Nat. Congr. Appl. Mech.*, 1956, Tokyo, 1957, 411
1024. *Supersonic Flow, Chemical Processes and Radiative Transfer*. Eds Olfe D. B., Zakkay V., Oxford, Pergamon Press, 1964
1025. Sutton J. R., *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 266
1026. Svehla R. A., *Techn. Rept. NASA*, 1962
1027. Sylvest J. E., *Acta chem. scand.*, 1967, 21, № 8, 2273
1028. Tang W. K., *Properties of gaseous and liquid mixtures*, Wisconsin, Univ. Press, 1956
1029. Tans A. M., *Brit. Chem. Engng*, 1960, 5, № 10, 736
1030. Teare J. D., *Research. Frontiers of fluid dynamics*, New York—London—Sydney, Interscience, 1965, 406
1031. *The Chemistry of Propellants*, Eds Penner S. S., Ducarme J., Oxford, London—New York—Paris, Pergamon Press, 1960

1032. Thermodynamics and Physics of Matter. Ed. Rossini F. D., Princeton, Univ. Press, 1955
1033. Thermodynamic and Transport Properties of Gases, Liquids and Solids, New York, ASME, 1959
1034. Thermodynamic Functions of Gases. Ed. Din F., London, Butterworths, 1961
1035. Thomas M., Magnetohydrodynamics, Evanston, Northwestern, Univ. Press, 1962, 89
1036. Thompson R. J., The Chemistry of Propellants, Eds Penner P. S., Ducarme J., Oxford, London—New York—Paris, Pergamon Press, 1960, 365
1037. Thornton E., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 527
1038. Tirumalesa D., AIAA Journal, 1967, 2, № 2, 77
1039. Tobias J., Fallon R. J., Vanderslice J. T., J. Chem. Phys., 1960, 33, 1638
1040. Todos S., Chem. Engng, 1959, 23, № 12, 800
1041. Tondon P. K., Saxena S. C., Indian J. Pure Appl. Phys., 1968, 6, № 9, 475
1042. Tondon P. K., Saxena S. C., Industr. and Engng Chem. Fundament, 1968, 7, № 2, 314
1043. Tow P. S., J. Phys. Chem., 1964, 68, 2021
1044. Transport Properties in Gases. Ed. Cambel A. B., Evanston, Northwestern, Univ. Press, 1958
1045. Valentine R. S., Dean L. E., Pieper J. L., J. Spacecraft and Rockets, 1966, 3, № 9, 1409
1046. Valignat N., Durand F., Bonnier E., Génie chim., 1966 (VIII), 96, № 2, 345
1047. Vanderslice J. T., Mason E. A., J. Chem. Phys., 1960, 33, 492
1048. Vanderslice J. T., Mason E. A., Lippincott E. R., J. Chem. Phys., 1959, 30, 129
1049. Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G., Lippincott E. R., J. Molecul. Spectrosc., 1959, 3, 17
1050. Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G., J. Chem. Phys., 1959, 31, 738
1051. Vanderslice J. T., Mason E. A., Maisch W. G., J. Chem. Phys., 1960, 32, 515
1052. Vanderslice J. T., Weissman S., Mason E. A., Fallon R. J., Phys. Fluids, 1962, 5, № 2, 155
1053. Vandievort J., Meunier D., Rev. éner. prim. 1967, 3, № 4, 154
1054. Van Heijningen R. J. J., Harpe J. P., Beekakker J. J. M., Physica, 1968, 38, № 1, 1
1055. Varshhi J., Revs Mod. Phys., 1957, 29, 664
1056. Villars D. S., J. Phys. Chem., 1959, 63, 521
1057. Villars D. S., Kinetics, Equilibria and Performance of High Temperature Systems. Proceedings of the First Conference (1959). Eds. Bahn G. S., Zukoski E. E., London, Butterworths, 1960, 141
1058. Viswanath D. S., J. Chem. and Engng Data, 1966, 11, № 4, 453
1059. Viswanath D. S., Su Gou-q-len, A. I. Ch. E. Journal, 1965, 11, № 2, 202
1060. Vukalovich M. P., Novikov I. I., Proc. Joint Conf. Thermodyn. and Transp. Properties Fluids (1957, London), London, Inst. Mech. Engrs, 1958, 91
- 1060a. Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B., Halow I., Bailey S. M., Schumm R. H., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, U. S. NBS Technical Note 270-3, Washington, 1968
1061. Walker R. E., Monchick L., Westenberg A. A., Favin S., Planet. and Space Sci., 1961, 3, 221
1062. Walker R. E., Westenberg A. A., J. Chem. Phys., 1960, 32, 436
1063. Wang Zhu-xi, Chang Li-yuan, Sci. sinica, 1964, 13, № 8, 1211
1064. Wang Zhu-xi, Chang Li-yuan, Acta phys. sinica, 1965, 21, № 3, 508
1065. Weatherford W. D., Scient. and Techn. Aerospace Repts, 1963, 1, № 16, 1192
1066. Weber G., J. Chem. Phys., 1964, 40, 1762
1067. Weinberg F. J., Proc. Roy. Soc. A, 1957, 241, 132
1068. Weissman S., Mason E. A., Physica, 1960, 26, № 7, 531
1069. Weissman S., Mason E. A., J. Chem. Phys., 1962, 36, 794
1070. Weissman S., Mason E. A., J. Chem. Phys., 1962, 37, 1289
1071. Weissman S., Saxena S. C., Mason E. A., Phys. Fluids, 1960, 3, № 4, 510
1072. Weissman S., Vanderslice J. T., Battino R., J. Chem. Phys., 1963, 39, 2226
1073. Wells W. W., Space Aeron., 1966, № 6, 76
1074. Westenberg A. A., Combustion and Flame, 1957, 1, № 3, 346
1075. Westenberg A. A., Advances Heat Transfer, Vol. 3, New York—London, Acad. Press., 1966, 253
1076. Westenberg A. A., Favin S., Ninth Symposium (International) on Combustion, New York, Acad. Press, 1963
1077. Westenberg A. A., Frazier G., J. Chem. Phys., 1962, 36, 3499
1078. Westenberg A. A., Haas N. de, Phys. Fluids, 1962, 5, № 3, 266
1079. Westenberg A. A., Haas N. de, Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties. Eds. Masi J. F., Tsai D. H., New York, Acad. Press, 1962, 412
1080. Westenberg A. A., Haas N. de, Phys. Fluids, 1963, 6, № 5, 617
1081. White W. B., J. Chem. Phys., 1967, 46, 4171
1082. White W. B., Johnson S. M., Dantzig Y. B., J. Chem. Phys., 1958, 28, 751
1083. White W. B., Krieger F. J., J. Chem. Phys., 1948, 16, 358
1084. Wilde K. A., Jet Propuls., 1958, 28, 119
1085. Wilde K. A., AIAA Journal, 1964, 2, № 2, 409
1086. Wilde K. A., AIAA Journal, 1965, 3, № 10, 72
1087. Wilke C. R., J. Chem. Phys., 1950, 18, 517
1088. Wilkins R. L., Theoretical Evaluation of Chemical Propellants, Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York, 1963
1089. Williamson A. G., Chem. N. Z. J. N. Z. Inst. Chem. 1969, 33, № 1, 20
1090. Worbs H. E., Bolster B. D., J. Spacecraft and Rockets, 1967, 4, № 6, 801
1091. Wray K. L., Hypersonic flow. research., Ed. Rid-dell F. R., New York, Acad. Press, 1962, 181
1092. Wrobel J. R., J. Spacecraft and Rockets, 1965, 2, № 6, 918
1093. Young W. E., Tuba I. S., Chambers R. L., Trans. ASME. Ser. A., 1965, 87, № 2, 1
1094. Yun Kwang-Sik, Weissman S., Mason E. A., Phys. Fluids, 1962, 5, № 6, 672
1095. Yun Kwang-Sik, Mason E. A., Phys. Fluids, 1962, 5, № 4, 380
1096. Zeleznik F. J., J. Chem. Phys., 1965, 42, 2836
1097. Zeleznik F. J., Gordon S., Canad. J. Phys., 1966, 44, № 4, 877
1098. Zeleznik F. J., Gordon S., NASA Techn. Note D-473, 1960
1099. Zeleznik F. J., Gordon S., NASA Techn. Note D-1454, 1962
- 1099a. Zener C., Phys. Rev., 1931, 37, 556
1100. Zupnic T. F., Nilson E. N., Landis F., Keil-bach T. R., Ables P., AIAA Aerospace Sci. Meeting, New York, January, 1964

Список опечаток к справочнику
«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ»
Том I

Страница	Полоса	Строка	Напечатано	Следует читать
148	правая	9 сверху	I_s^n	I_s^n
160	матрица, правый столбец	22 снизу	Производная по TnI	Производная $\ln T$
164	левая	6 снизу	$\delta\kappa$	δs
167	левая	8 сверху	$\delta\sigma = 10$	$\delta\sigma = 0$
189	правая	27 сверху	$\delta\varepsilon/\kappa$	$\delta\varepsilon/\kappa = 0$
189	правая	8 снизу	$\rho_n \rho_{ст}$	$\rho_n / \rho_{ст}$
194	правая	27 сверху	$\rho_n > \rho$	$\rho_n > \rho_a$
194	правая	28 сверху	а входе	на входе
194	правая	29 сверху	нечения	течения
194	правая	29 сверху	тазом	газом

Технический редактор Л. И. Дрожилова

4/XI-1970 г.

Формат бумаги $84 \times 108^{1/16}$

Тираж 3000 экз.

Усл. печ. л. 28,14

Уч.-изд. л. 28,64 Цена 1р. 73 к.

Заказ 1597

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, Люберцы, Октябрьский проспект, 403