

Лекция 2

Термодинамика и энергия горения

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Первый закон термодинамики в общей форме может быть записан в следующем виде:

$$dE = \delta Q \pm \delta W,$$

где dE — изменение внутренней энергии системы, которая поглощает или затрачивает количество тепла δQ и количество работы δW символы d , δ обозначают бесконечно малые изменения величин; так плюс означает, что энергия передается в систему; знак минус означает, что энергия отводится из системы.

Величина dE зависит только от начального и конечного состояния системы; величины δQ и δW зависят от пути, который проходит система от начального до конечного состояния.

Термодинамическая функция состояния, характеризующая химические процессы при постоянном давлении ($p = \text{const}$) является энтальпией. Энтальпия определяется из уравнения

$$H = E + pV$$

где p — давление; V — объем.

Так как E , p и V являются функциями только состояния, то и H также функция состояния.

Для идеальных газов термодинамическое уравнение состояния газа имеет следующий вид:

$$pV=NRT,$$

Причем энтальпия есть функция только температуры, поэтому выражение имеет следующий вид: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$.

Это выражение справедливо для относительно низких давлений, 101,3 кПа.

Можно показать, что

$$(\Delta H)_p = Q_p.$$

Следовательно, для химических превращений при постоянном давлении, когда совершается только механическая работа против окружающей среды, изменение энтальпии системы равно теплоте, выделенной или поглощенной в результате реакции.

Это изменение энтальпии ΔH_p называется *теплотой реакции* при постоянном давлении.

Передача вещества и теплоты в потоке

Процесс горения зависит от интенсивности передачи вещества и теплоты в потоке. Передача вещества и теплоты в газовом потоке осуществляется следующими путями:

- за счет движения газа массовым потоком;
- диффузией;
- теплопроводностью.

Диффузия (от лат. *diffusion* — распространение, растекание, рассеивание) — это движение частиц среды, приводящее к переносу вещества и выравниванию концентраций или к установлению равновесного распределения концентраций частиц вещества в среде.

Теплопроводность — это перенос энергии от более нагретых частей вещества к менее нагретым частям в результате теплового движения и взаимодействия микрочастиц. Теплопроводность выравнивает температуры в горючей системе.

В потоке газов диффузия и теплопроводность совершаются за счет теплового движения молекул. Такая диффузия называется *молекулярной диффузией*, а теплопроводность — *молекулярной теплопроводностью*.

В случае если диффузия и теплопроводность протекают за счет беспорядочного движения молекул газов различного состава и различной температуры, то такая диффузия называется *турбулентной диффузией*, а теплопроводность — *турбулентной теплопроводностью*.

В газовой смеси процессы теплопередачи и диффузии протекают *одновременно*, если при протекании химических реакций происходит изменение температур и концентраций.

При этих процессах изменение концентрации, так же как и изменение температуры, может вызвать тепловое движение молекулярного потока, так называемую *диффузионную теплопроводность*.

Изменение температур наряду с теплопроводностью может вызвать массовый поток, массовое движение молекул в горючей смеси, называемое *термодиффузией*.

В случае протекания процесса передачи теплоты под влиянием разности температур или концентраций такой процесс называется *естественной* или *свободной конвекцией*. При передаче теплоты под влиянием внешних факторов процесс называется *вынужденной конвекцией*.

Интенсивность передачи теплоты и вещества зависит от характера движения газа, которое может быть ламинарным или турбулентным.

Ламинарное и турбулентное движение

Движение отдельных струй газов (газовых потоков) или жидкостей называется *ламинарным* (или *струйчатым*), если отдельные струи движутся параллельно друг другу, без видимого обмена газами или жидкостями, содержащимися в них. Это наблюдается при очень малых скоростях потока.

В ламинарном потоке скорость в каждой точке со временем *не меняется*. В ламинарном потоке скорость по сечению распределена по параболическому закону, у стенки канала она *равна нулю*. Средняя скорость по сечению канала составляет *половину максимальной скорости*.

При увеличении скорости ламинарного потока может нарушиться параллельное движение струек газа или жидкости. Это приведет к тому, что изменится траектория их движения, пути станут неправильными, извилистыми. Отдельные струйки начнут распадаться, разделяться на отдельные элементарные объемы жидкости (или газа) — *моли*. Моли, независимо один от другого, участвуют в беспорядочном движении частиц, в результате происходит интенсивное перемешивание горючего — *турбулентное движение*.

В случае движения, например, одного слоя жидкости вдоль другого при наличии поперечного изменения (градиента) скорости появляются возмущения, которые приводят при достаточно больших числах коэффициента Рейнольдса Re к возникновению значительной турбулентности. При этом следует отметить, что граница раздела между этими слоями жидкости неустойчива, что может принести к вихревому движению. Такое вихревое движение может вызвать расширение области распространения турбулентности.

При турбулентном движении потоков благодаря интенсивному перемешиванию жидкости (газа) скорость по течению этих потоков распределяется более равномерно. Так, например, средняя скорость по сечению канала составляет 80—85% максимальной скорости.

Турбулентное движение характеризуется беспорядочным движением отдельных молекул жидкости (газа), которые могут иметь самые разные размеры: от самых больших размеров, соизмеримых с поперечными размерами движущегося потока, до самых малых. Кроме того, молекулы горячего вещества существуют как индивидуальные образования очень ограниченное время. В результате непрерывного беспорядочного передвижения молекул горячего вещества в каждой точке турбулентного потока наблюдается изменение скорости как во времени, так и по величине и по направлению.

Явления турбулентного переноса в газовом потоке.

На перемешивание в потоке и скорость влияют как состав газового потока, так и различные примеси, неравномерно распределенные в потоке. В результате обмена масс движущегося потока выравнивается распределение примесей, температур, скоростей или других субстанций потока, т.е. происходит перемешивание. Это явление называется *турбулентным переносом*.

При турбулентном переносе перенос количества движения создает *турбулентное трение* между слоями, перенос примесей обуславливает *турбулентную диффузию* этих примесей, перенос тепла — *турбулентную теплопроводность*.

ЯВЛЕНИЕ ВЗРЫВА

Под взрывом понимают явление, связанное с внезапным изменением состояния вещества, сопровождающееся резким звуковым эффектом и быстрым выделением энергии, приводящим к разогреву, движению и сжатию продуктов взрыва и окружающей среды.

Исходная потенциальная энергия вещества превращается в энергию нагретых сжатых газов, которая, в свою очередь, при их расширении переходит в энергию движения, сжатия, разогрева среды. Часть энергии остается в виде внутренней (тепловой) энергии расширившихся газов.

Превращение энергии при взрыве



Причины взрывов

1. Внезапное изменение физического состояния системы, например, нагрев сосуда со сжатым газом. При расширении газа совершается работа разрыва оболочки сосуда, сообщения скорости осколкам и разрушения или повреждения окружающих предметов.

Взрывы, вызванные подобными физическими процессами, носят название *физических взрывов*.

2. Быстрая экзотермическая химическая реакция, протекающая с образованием сильно сжатых газообразных или парообразных продуктов.

Образовавшиеся газообразные продукты, нагретые до высокой температуры за счет теплоты реакции, обладают высоким давлением и, расширяясь, производят механическую работу. Взрывы, вызванные подобными химическими реакциями, называются *химическими*.

Химическую реакцию, сопровождающуюся или способную сопровождаться взрывом, называют *взрывным превращением*.
Вещества, способные к взрывным превращениям, называют *взрывчатыми веществами (ВВ)*.

3. Быстропротекающие ядерные или термоядерные реакции (реакции деления или соединения атомных ядер), при которых освобождается очень большое количество теплоты.

Взрывы, протекающие в результате таких реакций, называются *атомными*.

Взрыв протекает в две стадии:

- 1) *первая стадия* — превращение того или иного вида энергии в энергию сильно сжатых газов, например очень быстро протекающая экзотермическая реакция, при которой образуются сильно сжатые газы и пары;
- 2) *вторая стадия* — мгновенное расширение сильно сжатых газов и паров, очень быстрое проявление механической работы.

Взрывом называют быстрое экзотермическое химическое превращение, протекающее с образованием сильно сжатых газов и паров и сопровождающееся механической работой разрушения или перемещения окружающей среды

Взрыв распространяется в среде различным образом:

- 1) *гомогенный взрыв* имеет место тогда, когда при одновременном и равномерном нагреве всей массы взрывчатого вещества и по достижении температуры самовоспламенения или взрыва возникает взрывное превращение одновременно во всей массе вещества (тепловой взрыв водородо-кислородной смеси);
- 2) *самораспространяющийся взрыв* имеет место тогда, когда возникшее в каком-либо участке заряда ВВ взрывное превращение распространяется по веществу.

В зависимости от механизма передачи тепла от слоя к слою взрывчатого вещества различают два вида самораспространяющегося взрыва:
горение и детонацию.

При горении теплота, выделившаяся при химической реакции, передается путем теплопередачи от горячих продуктов реакции к ближайшему слою взрывчатого вещества, вызывая в нем интенсивную химическую реакцию. Химическое превращение распространяется при атмосферном давлении со скоростью нескольких миллиметров в секунду.

При детонации механизм распространения химического превращения взрывчатого вещества состоит в передаче энергии от слоя к слою волной сжатия — ударной волной. Химическое превращение распространяется по веществу со скоростью тысячи метров в секунду.