

利用化学键能评估 火箭推进剂的能量特性

曾石虞 陈国强

(材料科学与应用化学系)

摘要 本文介绍利用化学键能评估火箭推进剂的能量特性的方法

关键词 火箭推进剂, 能量特性, 化学键能

分类号 V511.1

航天飞行器的火箭推进剂的能量特性通常是用比冲 I_s 评价的。比冲 I_s 的理论算式为

$$I_s = \sqrt{\frac{2}{g} I_o \left[1 - \left(\frac{p_{ce}}{p_o} \right)^{\frac{R}{\bar{C}_p}} \right]} + \frac{1}{G} A_e (p_o - p_a) \quad (1)$$

式中 g 为重力加速度, I_o 为燃烧室内燃气的比热焓, p_o , p_{ce} 和 p_a 依次为燃烧室内燃气的压力、喷管出口燃气压力和火箭所在高度的大气压力, R 为气体常数, \bar{C}_p 为燃气的摩尔等压热容, G 为推进剂的重量流量, A_e 为喷管出口截面积。

由(1)式可知, 在火箭发动机的参数(p_o , p_{ce} , G , A_e)及火箭所处环境状况(p_a)相同条件下, I_s 是随 I_o 的增大和 \bar{C}_p 的减小而增大的。

假设

$$J = I_o / \bar{C}_p \quad (2)$$

易于看出, 量 J 和 I_s 有相同的变化趋势, 即也是随 I_o 的增大和 \bar{C}_p 的减小而增大的。由于燃烧室中燃气的比热焓 I_o 等于燃烧反应初温下燃气的比热焓 I_{co} 与比燃烧反应热 Δh 之和, 且因 I_{co} 远小于 Δh , 则有

$$J = \frac{I_{co} + \Delta h}{\bar{C}_p} \approx \frac{\Delta h}{\bar{C}_p} \quad (3)$$

式中 Δh 因燃烧反应通常是较完全的, 就可按燃烧反应方程用已有的相变热和键能数据计算(一些常用键能数据列于表1)。而 \bar{C}_p 也是可以估计喷管出口温度、利用已知的振动特性温度来估算的, 很多情况下, 甚至也可按每个振动自由度对 \bar{C}_p 的贡献为 R 来估算。可见 J 值是只需查用少量数据通过简单计算即可确定的。因之, 第一作者在1963年9月的学术报告中就提出利用化学键能计算 J 值评估推进剂能量特性的方法。

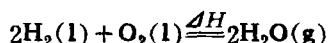
表 1 一些常用键能数据(MJ/Kmol)*

化学键	C-C	H-H	N-N	F-F	C-H	N-H	O-H	H-H	F-C	N-C	C=O	O=O	F-O	N≡N	F-N
键能E	348	436	161	153	414	391	463.1	563.6	292	724.4	495.4	185	946.3	270	

*引自文献[1], 单位由原kcal·mol⁻¹换算成了MJ/Kmol

下面以液氢—液氧推进剂为例计算J值。

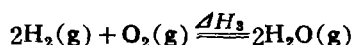
液氢和液氧燃烧反应的方程式为



设计过程计算反应焓变ΔH

$$2\text{H}_2(\text{l}) \xrightarrow{\Delta H_1} 2\text{H}_2(\text{g})$$

$$\text{O}_2(\text{l}) \xrightarrow{\Delta H_2} \text{O}_2(\text{g})$$



$$\Delta H_3 = -\sum \nu_i E_i + \Delta n RT = -\sum \nu_i E_i$$

$$= -[4E_{\text{O-H}} - 2E_{\text{H-H}} - E_{\text{O=O}}]$$

$$= -[4 \times 463.1 - 2 \times 436 - 495.4] = -485(\text{MJ})$$

因ΔH₃比ΔH₁+ΔH₂大得多, 则有

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \approx \Delta H_3 = -485(\text{MJ})$$

反应物总质量M有

$$M = 4M_{\text{H}} + 2M_{\text{O}} = 4 \times 1 + 2 \times 16 = 36(\text{kg})$$

比燃烧反应热Δh有

$$\Delta h = -\frac{\Delta H}{M} = \frac{485}{36} = 13.47(\text{MJ/kg})$$

H₂O的摩尔等压热容 $\bar{C}_{p\text{H}_2\text{O}}$ 的计算: 设喷管出口燃气温度T=1000K, 水的三个振动的特征温度 θ_v 依次为2290K, 5160K和5360K^[2], 平动和转动按每个自由度对C_p的贡献为R/2计算。有

$$\bar{C}_{p\text{H}_2\text{O}} = \left\{ \frac{f_T}{2} + \frac{f_R}{2} + \sum_{v=1}^{f_v} \left[\frac{\theta_v/2T}{\sinh(\theta_v/2T)} \right]^2 + 1 \right\} R$$

经计算整理得:

$$\bar{C}_{p\text{H}_2\text{O}} = 4.948R = 41.14\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$$

如生成物不只一种, 计算各生成物的 \bar{C}_p 后, 按

$$\bar{C}_p = \sum x_i \bar{C}_{p_i}$$

计算燃气的摩尔等压热容。 x_i 为第*i*种生成物的摩尔分数。由于上述反应只生成水, 则 $\bar{C}_p = \bar{C}_{p\text{H}_2\text{O}}$, $J = \Delta h / \bar{C}_p = \Delta h / \bar{C}_{p\text{H}_2\text{O}} = 13.47 \times 10^3 / 41.14 = 322.1\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

按此步骤计算的某些推进剂的J值列于表2, 并与比冲值I_s相比较。

由表2可见, I_s大者J也大。因此可得结论: 可以用化学键能计算J值评估推进剂的能量特性。

表 2 某些推进剂的 J 和 I_s 值*

燃料	氧化剂	比反应热 Δh (MJ/kg)	燃气的摩尔 等压热容 C_p (kJ/kmol·K)	量 J (kmol·K/kg)	比冲 I_s (s)
H ₂	F ₂	13.48	41.62	324	395
H ₂	O ₂	13.25	41.14	322	388
N ₂ H ₄ (l)	F ₂	10.43	34.43	303	334
NH ₃	F ₂	10.12	34.43	294	330
H ₂	N ₂ F ₄	10.09	34.43	293	326
N ₂ H ₄ (l)	N ₂ F ₄	9.044	34.43	263	311
NH ₃	N ₂ F ₄	8.123	34.43	236	306
N ₂ H ₄ (l)	O ₂	8.374	51.08	164	301
(CH ₃) ₂ N-NH ₂ (l)	O ₂	9.044	55.90	162	295
NH ₃	O ₂	7.746	53.17	146	285
C ₂ H ₅ OH(l)	O ₂	6.448	59.87	108	274

*表中所列 I_s 值引自文献[3], 是 $p_o = 6.90\text{MPa}$ 和 $p_{oe} = 0.101\text{MPa}$ 冻结流状态下的值。

参 考 文 献

- [1] 鲍林著, 卢嘉锡译. 化学键的本质. 北京: 科学出版社, 1960
 [2] 麦克莱兰著, 龚少明译. 统计热力学. 上海科学技术出版社, 1980
 [3] 钱学森著. 星际航行概论. 北京: 科学出版社, 1963

The Estimation of the Energy Efficiency of Rocket Propellants Through the Application of Values of Bond Energy of Chemical Bonds

Zeng Shiyu Chen Guoqiang

(Department of Materials Science and Applied Chemistry)

Abstract

In this article a simple method is proposed, which can be used to estimate the energy efficiency of rocket propellants through the application of the values of bond energy of chemical bonds.

Key words rocket propellants, energy efficiency, energy of chemical bonds