

# 高温空气的热力学性质

中国科学院力学研究所 颜坤志

自从第二次世界大战末德国发明 V-2 火箭，特别是 1957 年苏联发射第一个人造地球卫星以后，航空和宇航技术高速发展，现在，飞行体的速度已远远超过第一宇宙速度（7.8 公里/秒），随着速度剧增，带来了低速飞行时不曾出现的特殊问题：一是高  $M$  数效应，一是高温对飞行介质的影响。高  $M$  数效应使得通常的 Navier-Stokes 方程失效。研究这方面问题，属于高速空气动力学范围。在实际问题中，高速必然伴随着产生高温，这两方面的效应交织在一起。热效应比起单纯的速度效应更本质，这使得高速高温流动现象及其介质性质的研究成为高温气体物理力学的一个最重要方面。

在高温气体研究中最重要的是空气。本文对有关高温空气热力学性质的数值计算进行全面分析和讨论，对各种因素的影响进行定量计算，并指出当前存在的若干问题，最后推荐一套完整的数据供有关方面使用。

## 1. 前人工作概述

飞行体在空气中超高速飞行时，由于激波加热，周围的空气（特别是飞行体前面滞止区的空气）迅速达到极高温，使得空气的性质与在亚声速飞行中遵从理想气体定律的普通空气的性质有很大偏离，甚至发生根本改变。

当飞行体以超声速飞行时，由于温度急剧增加，飞行体周围的空气不能再当作简单的刚性转子来处理。例如当飞行速度达到 1000 米/秒时，空气分子的振动能开始被激发，其热力学性质变为温度的函数；当飞行速度达到 1800—2400 米/秒时，空气中的  $O_2$  开始大量离解；而当飞行速度达到 4500 米/秒时，空气中的  $N_2$  也开始大量离解；如果速度接近逃逸速度（11.2 公里/秒），空气中的分子实际上完全变成了原子，而且离解出来的原子也将进一步被电离（图 1）。

这种离解、电离以及其他化学反应的发生，使空气的平衡成分、热力学性质以及输运性质、辐射性质、电磁性质等，均变成了温度和压力（或密度）的函数。目前还难于从实验上模拟这样高的温度并准确进行测量。然而，由于量子力学、量子化学的发展，在原子、

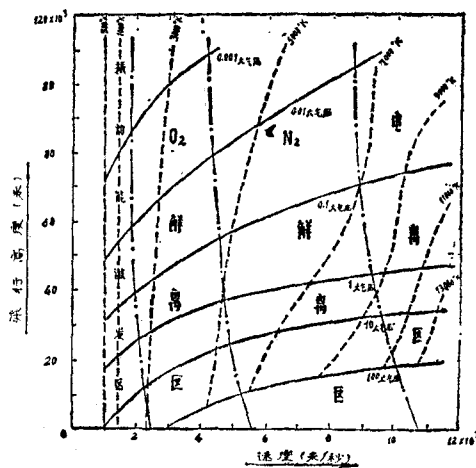


图 1 高速飞行体周围介质状态与飞行参数的关系

分子层次上的物质微观结构及其运动规律已了解清楚,因而有可能运用统计力学通过建立适当的理论模型进行计算,来获得高温下物质的宏观热物性。

关于高温空气热力学性质的计算,50年代以来已有大量的工作结果。这些工作可以分为1955年以前和1955年以后两个阶段。第一阶段的工作<sup>[11-8]</sup>除了考虑比较粗糙和采用了比较老的光谱常数以外,均采用了低的氮分子离解能值(7.37电子伏)。当时,氮分子离解能值有高值(9.76电子伏)和低值(7.37电子伏)两个,一般认为后者是正确值。可是,自从Gaydon<sup>[9]</sup>根据自己的光谱实验数据,提出氮分子离解能值应是高值而不是低值以后,得到许多研究者的证实<sup>[10-19]</sup>。这个差别使高温空气的热力学性质偏差可达百分之几十。因此,1955年以前发表的那些结果一般均不能应用(3000 K以下由于离解还未大量发生,差别较小)。

1955年 Gilmore<sup>[20]</sup>首先较精确地计算了高温空气从1000 K到24000 K(密度范围 $-6 \leq \log(\rho/\rho_0) \leq 1$ )的热力学性质,并采用 $N_2$ 的高离解能值和较新的光谱常数,以及热化学数据,考虑了24种化学反应、30种平衡组分。此后,高温空气的热力学性质计算便进入了另一个阶段:采用高的 $N_2$ 离解能值。

1956年 Beckett & Haar<sup>[22]</sup>对基电子态利用 Morse 位能函数,通过由 Woolley<sup>[23]</sup>导出的第二维里系数,采用数值积分的方法,计算了 $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ , NO 以及  $NO^+$  从5000 K到25000 K的热力学性质。以后, Hilsenrath & Beckett<sup>[24]</sup>在此基础上计算了高温无氩空气从2000 K到15000 K的热力学性质。

为了某些工程技术实际应用的需要,1957年 Feldmann<sup>[25]</sup>和 Hochstim<sup>[26]</sup>又在[24]的基础上,作出了高温无氩空气的 Mollier 图,并进一步算出了激波参数。Blackwell 等<sup>[27]</sup>利用数值方法,把[24]以温度和密度为参变量的表,转换成以压力和熵为参变量。1958年,[24]的结果又被 Mocckel & Weston<sup>[28]</sup>转换成以温度和压力为参变量的图线( $T = 2000 - 15000$  K,  $P = 10^{-5} - 10^4$  大气压),并且包括了平衡成分、等熵膨胀率和声速。从[28]的图线中能得到的结果,在[25]的图线中也能得到,但对于许多实际应用来讲,[28]的结果更为方便。Hochstim<sup>[29]</sup>利用数值微分和等熵情况下数值插值的方法,又从[24]的结果算出了高温空气的第二类热力学函数:比热,声速,等熵膨胀率等。1959年 Shear & Day<sup>[30]</sup>把 Hilsenrath & Beckett<sup>[24,31]</sup>的两个结果在等熵情况下转换成压力的函数,同时以激波速度为参数,算出了空气沿 Hugoniot 线的性质。后来, Hilsenrath, Green & Beckett<sup>[32]</sup>又把[24]的结果扩充到高度电离区域,一直到 $5 \times 10^6$  K,并且包括了辐射的贡献。

早在1957年 Logan & Treanor<sup>[33]</sup>也计算了空气从3000 K到10000 K的热力学性质,并考虑了氩的存在。在计算纯组分热力学性质时采用了和 Gilmore 类似的方法,但只考虑了13种平衡组分。1959年 Hilsenrath, Klein & Woolley<sup>[34]</sup>又重新计算了高温空气从1500 K到15000 K的第一类热力学函数,其密度范围为 $-7 \leq \log(\rho/\rho_0) \leq 2$ ,并且在起始空气成分中,考虑了 Ar,  $CO_2$  和 Ne 的存在,温度间隔和密度间隔也更小。1961年 Landis & Nilson<sup>[35]</sup>利用一种新的数值微商方法,即所谓的“spline-fit”法,从[34]的数值结果,计算了高温空气的第二类热力学性质,扩充了[34]的结果。1959年到1960年 Burhorn & Weinecke<sup>[36]</sup>以温度和压力为参变量,但只考虑了少数几种优势组分的存在,计算了压力为1, 3, 10和30大气压而温度从1000 K到30000 K范围内空气的热力学性质。Предводителев以及Ступоченко等利

用温度和压力为参变量，建立了高温空气从 200 K 到 20000 K 的平衡成分和热力学性质，并将计算结果作成了图线 [37-41]。

上述这些结果，都是把空气看成是理想气体混合物，并且在求解化学平衡成分时，采用了求解一组包括质量守恒方程、电荷守恒方程、道尔顿分压定律以及质量作用方程在内的方程组。到60年代，不少人已注意到高温气体中各种粒子间相互作用对热力学性质可能带来的影响。因此，Hilsenrath & Klein [42] 对高温空气的热力学性质又重新进行了计算，计算中考虑了中性粒子与中性粒子、中性粒子与带电粒子之间的维里修正以及带电粒子之间的 Debye 修正，温度范围为 1500K—15000K；密度范围为  $-7 \leq \log(\rho/\rho_0) \leq 2$ 。此后，有关高温空气热力学性质的研究，进入了一个新的阶段：考虑真实气体效应，即各种非理想性对热力学性质的修正。后来 Lewis & Neel [43] 以 Hilsenrath 和 Klein 的计算结果为基础，利用数值微分方法，计算出了高温空气的第二类热力学性质；而 Lewis & Burgess [44] 则从 [42] 的结果，计算出了高温非理想空气正激波性质，并作了图表，与 Feldmann 等人的气体动力学图表 [25,28] 相比，范围大 ( $M = 6-30$ ,  $P_1 = 10^{-4}-10^3$  cm Hg)、参数多 (除了运动激波的二区、五区以外，还包括固定激波的滞止区和模型驻点区参数等)，且包括了非理想性修正，使用极为方便。与此同时，Neel & Lewis [45] 又将 [42] 的结果在等熵情况下进行了插值。以后，由于现代气体动力学研究需要更加准确可靠的高温空气热力学性质，美国 AEDC 又多次委托 NBS 制作

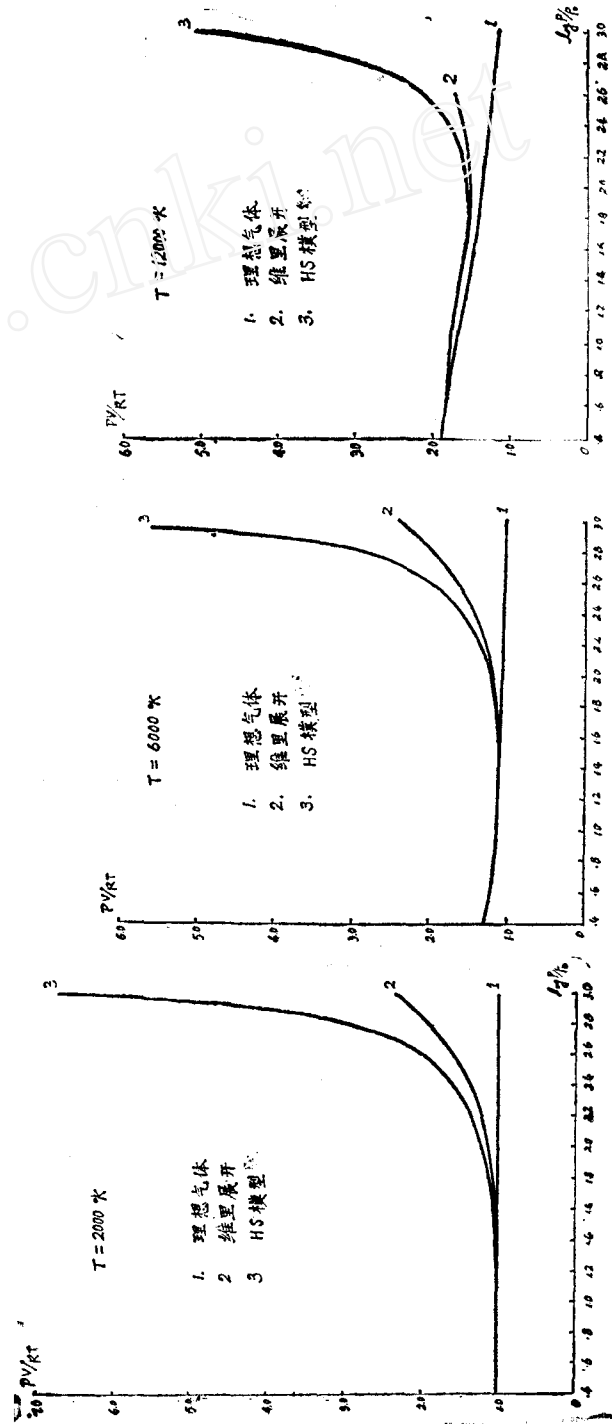


图2 高密度下空气的非理想性行为

了新的数值表格<sup>[46-52]</sup>。

最近 Klein & Haar<sup>[53]</sup> 采用 Haar 和 Shenker 根据维里展开和高温下维里系数的行为推导出的物态方程, 对高温空气 ( $T = 1500-13000\text{K}$ ,  $\rho/\rho_0 = 10^{-8}-10^3$ ) 的平衡成分和热力学性质又进行了计算, 在高密度下所得结果与以前用其他方法所得的结果相差很大 (图 2)。

关于高温空气平衡成分和热力学性质的计算, 限于篇幅, 这里从略, 可参见 [56, 57]。

## 2. 计算结果及产生偏差的各种原因

目前使用的全部高温气体热物性数据都来自理论计算, 而高温实验与高温测量迄今仍然十分困难, 甚至目前根本不可能实现, 因此, 整理和分析已发表的各种计算结果, 找出它们之间偏差的大小及其各种原因, 并进行适当的数值估算, 就显得十分重要。

根据对各种计算方法和结果的分析比较, 引起偏差的主要原因有以下几个方面:

1) 由于所假定的低温空气起始成分不同而引起的偏差 低温空气的起始成分大致采用三种模型: 无氩空气, 即假定空气中只包含  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$ ; 含氩但不考虑  $\text{CO}_2$ ;  $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{Ar}, \text{CO}_2$  和  $\text{Ne}$  全考虑, 如表 1 所示。

表 1 低温空气的起始成分 (百分比浓度)

组分	[72]	[36, 76]	[24, 30]	[37-39]	[33, 77]	[42-53]
$\text{N}_2$	80.00	79.00	78.847	78.08	78.0881	78.084
$\text{O}_2$	20.00	21.00	21.153	20.95	20.9795	20.946
Ar	—	—	—	0.97	0.9324	0.934
$\text{CO}_2$	—	—	—	—	—	0.033
Ne	—	—	—	—	—	0.003

在低温空气起始成分中忽略 1% 的 Ar 时, 引起高温空气的热力学性质的最大偏差不会超过 1%, 而对高温空气热力学性质有重要贡献的平衡组分浓度的偏差大约在 1% 到 3% 之间。比如, 对照 [24] 与 [34] 的计算结果可以看出, 即使在最高温度 ( $T = 15000\text{K}$ ) 和较大的密度下, 压缩因子的偏差只有 0.5%; 能量和焓的偏差分别为 0.5% 和 0.6%; 熵的偏差只有 0.3%。二者的差别, 仅仅由于一个考虑了 Ar 的存在, 一个没有考虑 Ar 的存在。

关于低温空气起始成分对平衡成分的影响, 对照 [24] 和 [20] 的结果可以看出, 在 2000K, 5000K 和 6000K 时, [24] 中  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , N 和 O 的平衡浓度跟 [20] 中的结果偏差仅 1%; 在 7000K, 8000K 时, 对  $\text{N}_2$ , N 和 O 来说偏差为 1—2%, 对于  $\text{O}_2$ , 偏差为 5%。而在 12000K 时, 对于  $\text{N}_2$ , N 和 O, 偏差为 1—3%, 对于  $\text{O}_2$ , 偏差达 50%。不过这时  $\text{O}_2$  的含量仅为  $10^{-7}$  数量级, 对热力学性质没有什么影响。

此外, 如果忽略了 Ne 和 C, 平衡成分的浓度将引起大约 0.05% 的偏差。但在 5000—7000K 范围内,  $\rho/\rho_0 = 10^2$  时, 如果考虑了 0.03% 的  $\text{CO}_2$  存在, 在空气中将出现  $\text{C}^+$ , 从而使电子浓度增大 0.5%。

2) 由于忽略了某些高温平衡组分而引起的偏差 在建立化学平衡方程组以前必须首先适当地估计, 在所考虑的温度和密度范围内可能出现的平衡组分。如果有的组分本来不存在,

但在建立平衡方程组时考虑了,这对计算结果不会带来任何影响,只是给计算本身增添一些麻烦;但是,如果某些较重要的平衡组分被忽略掉,则对结果将产生一定的影响。比如,假定空气仅仅由  $N_2$ ,  $O_2$  混合而成,并只考虑离解反应而忽略掉除  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $N$  和  $O$  以外的其他所有组分,那么,最后所得到的热力学性质与精确计算结果相比要偏差 5% 左右,这从[64]的结果与其他精确计算结果比较可以看出。

一般说来,所忽略的组分都是微量组分,因而对热力学性质影响都较小,而受较大影响的是平衡浓度,特别是电子浓度。比如,忽略了  $NO^+$  的生成,则将使得电子浓度在  $T < 6000K$  时在数量级上就产生偏差,因为在此温度范围内,绝大多数的电子是来自于  $NO$  的电离,不考虑  $NO^+$  的存在亦即等于不考虑  $NO$  的电离,自然对电子浓度会产生较大的影响,这点从图 3 可以更清楚地看出。

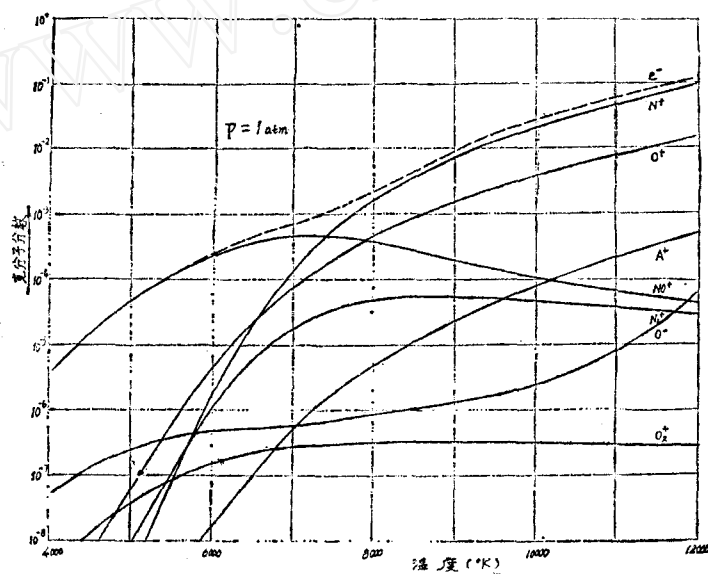


图3 高温空气中带电组分的浓度分布

此外,在 3000K 时 ( $\rho > \rho_0$ ) 如果忽略  $O_2^-$ ,也可影响电子浓度的第一位有效数字;在 5000K 时,亦将产生 10% 的偏差。 $O^-$  的忽略,在低温时对电子浓度也将产生较大的影响,而且  $NO^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$  的忽略,通过对电子浓度的影响又将反过来影响到其他平衡组分,对含量越少的组分影响越大。

在 Gilmore [20,21], Hilsenrath 等人 [34,42,46-53] 以及 Предводителев 等人 [37-40] 的计算中,一般能影响到最后结果的第四位有效数字的那些平衡组分都考虑到了。

3) 反应能(包括解离能、电离能、电子亲和势以及生成热等)的影响 在空气平衡成分和热力学性质计算中,主要通过对统一能量零点基准的调整以及平衡常数和平衡浓度的计算来考虑,反应能的影响,因为平衡常数表达式中包含反应能,而在计算平衡浓度时一般都要用到平衡常数;即使最小自由能法中不用平衡常数概念,也要直接用到反应能。

为了考查反应能对能量基准调整的影响,我们可以先来分析一下各种运动形式的能量对一克分子粒子平均能量的贡献。如果忽略电子运动被激发时能量的贡献,则一个双原子分子

的能量应近似地等于它的平动能、转动能以及振动能之和：

$$e(u, j, v) = (1/2)mu^2 + j(j+1)\hbar^2/2I + hv \quad (1)$$

其中  $u, j$  和  $v$  分别为分子平移运动的速度，转动量子数和振动物子数， $I$  和  $m$  分别为其惯量矩和质量， $v$  为振动特征频率， $\hbar = h/2\pi$ 。一克分子的平均能量则为

$$E = (3/2)RT + RT + RT(hv/kT)(e^{hv/kT} - 1)^{-1} \quad (2)$$

同样，对于一克分子原子来讲，其平均能量为

$$E = (3/2)RT + (D/2) \quad (3)$$

其中  $D$  为解离能。对于一克分子原子离子则有

$$E = (3/2)RT + (D/2) + I_0 \quad (4)$$

其中  $I_0$  是电离能。对于  $O_2$  和  $N_2$  来讲， $D/R$  为 60000K 和 110000K，而  $I_0/R$  则分别为 160000K 和 170000K。由此可见，对于解离、电离空气来讲，即使温度高到 20000K 时，在能量表达式中，解离能和电离能项的贡献仍然非常重要。因此，如果在  $D$  和  $I_0$  中存在着比较大的偏差，高温空气总的热力学性质的精度将受到很大影响。

至于反应能对平衡浓度的影响，是通过对平衡常数的影响来实现的：

$$\delta \ln K_p = -\sqrt{(\delta\Delta E/RT)^2 + (\delta\Delta F^0/RT)^2} \quad (5)$$

如果只考虑化学反应能的影响，则上式可近似地写为

$$\delta K_p/K_p \approx -\delta\Delta E/RT \quad (6)$$

显然，在低温时，这误差显得更加重要，而且值得注意的是，平衡常数本身的相对误差取决于反应能中所存在着的绝对误差。由于这个原因，使得平衡常数的准确程度受反应能的影响较大，虽然目前对于空气中所发生的主要解离反应和电离反应的反应能，一般可达到三位或四位有效数字，但其绝对误差一般均在 100 卡/克分子以上。

可以指出，由于平衡常数存在误差而引起的平衡浓度误差，大致和相应的平衡常数的百分误差相同；含量越小的组分浓度，受反应能的影响越大；而电子浓度受 NO 的电离能以及 O,  $O_2$  的电子亲和势的影响特别显著。比如，根据 [54] 的计算，在其他初始数据、计算方法完全相同的条件下，当  $I_{NO}$  取 9.40 eV 与 9.25 eV 时，在 7000K 和  $\rho/\rho_0 = 10$  情况下，所得电子浓度分别为  $6.4897 \times 10^{-4}$  与  $7.2011 \times 10^{-4}$ ；在 Gilmore [20] 与 Hilsenrath 等人 [34] 的计算中，由于前者采用了  $I_{NO} = 9.25$  eV，而后者采用了  $I_{NO} = 9.40$  eV，结果使得在  $T = 6000$ K 时，电子浓度彼此偏差达 20%。

图 4 给出了  $N_2$  平衡浓度的两种不同计算结果。实线是笔者采用  $D_{N_2} = 9.759$  eV 的计算；虚线则是 Krieger & White [7] 采用  $D_{N_2} = 7.37$  eV 的计算。可以看出，这两种结果在离解区的差别很大，对于高

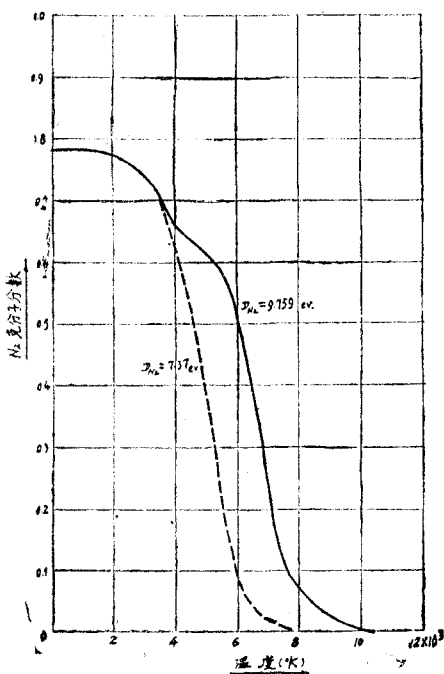


图 4

温空气热力学性质的影响也将达百分之几十。所以，假定 $N_2$ 的解离能应是高值而不是低值的话，那么凡是采用低值计算的结果都不能用，其原因就在这里。

4) 在单原子配分函数计算中由于对电子能级的截断而引起的偏差 在原子配分函数的计算中必须将级数  $\sum_n g_n e^{-\epsilon_n/kT}$  适当地截断。Gilmore<sup>[20]</sup>曾计算过，对于高温空气中出现的所有原子和离子，在温度小于10000K时最大主量子数取 $n_{max}=64$ 与 $n_{max}=5$ 所得的结果彼此相差很小，完全可以忽略不计；可是在 $T>10000K$ 时这种差别愈来愈大，对于某些微量组分浓度将产生百分之几十的偏差，最坏的情况，在 $T=24000K$ 时，对C的配分函数可以相差达150倍。不过，这时C本身的含量就非常少，对高温空气的热力学性质无多大影响。

为了估计这种截断所引起的偏差，我们实际计算了N从 $n_{max}=13$ 而温度从12000到20000K的配分函数、配分函数的一阶导数以及热焓值。计算结果表明，如果认为 $n_{max}$ 的偏差为 $\pm 1$ ，那么在 $T<15000K$ 时在焓中所引起的偏差小于1%；而当温度增至20000K时，这偏差增加到7%，其详细计算结果见表2（未包括解离能的贡献）。

表 2 最大主量子数的确定对配分函数、配分函数的一阶导数及热力学性质的影响 (N)

$n_{max}$	12000K			14000K			16000K			18000K			20000K		
	Q	TQ'	$\frac{H}{RT}$	Q	TQ'	$\frac{H}{RT}$	Q	TQ'	$\frac{H}{RT}$	Q	TQ'	$\frac{H}{RT}$	Q	TQ'	$\frac{H}{RT}$
5	5.1896	2.9915	3.0764	5.7142	3.8459	3.1731	6.2904	4.6581	3.2723	6.9402	6.2934	3.4068	7.7079	8.9299	3.6585
6	5.1902	3.0001	3.0780	5.7188	3.9017	3.1823	6.3115	5.0825	3.3053	7.0093	6.9514	3.4918	7.8874	10.4771	3.8283
7	5.1910	3.0113	3.0801	5.7237	3.9750	3.1945	6.3222	5.3787	3.3508	7.1005	7.8244	3.6020	8.1256	12.5324	4.0423
8	5.1920	3.0259	3.0828	5.7314	4.0689	3.2099	6.3576	5.7597	3.4060	7.2180	8.9509	3.7401	8.4328	15.1963	4.3021
9	5.1932	3.0435	3.0861	5.7411	4.1868	3.2293	6.4022	6.2386	3.4745	7.3656	10.3674	3.9076	8.8190	18.5489	4.6032
10	5.1948	3.0655	3.0901	5.7529	4.3314	3.2529	6.4569	6.8793	3.5654	7.5469	12.1092	4.1045	9.2939	22.6737	4.9396
11	5.1967	3.0920	3.0950	5.7671	4.5061	3.2813	6.5230	7.5903	3.6636	7.7660	14.2140	4.3303	9.8678	27.6594	5.3030
12	5.1989	3.1234	3.1008	5.7840	4.7135	3.3149	6.6015	8.4345	3.7777	8.0133	16.7145	4.5859	10.5495	33.5836	5.6834
13	5.1991	3.1601	3.1078	5.8011	4.9233	3.3487	6.6932	9.4221	3.9077	8.3176	19.6407	4.8613	11.3473	40.5194	6.0708

需要着重指出的是，各种不同的截断方式所实际得出的最大主量子数 $n_{max}$ ，彼此偏差远大于 $\pm 1$ ，因而 $T>10000K$ 时配分函数的截断带来的偏差远大于上述计算结果。此外，由于截断而使得配分函数的不连续性更加突出。这个问题目前并未完全解决。

5) 双原子分子配分函数计算中存在的偏差 关于双原子分子配分函数的计算，在1000K以下时，一般说来各个作者采用不同方法所得的结果比较一致，其偏差在0.1%左右；可是，当温度增加时，偏差随之增大，在10000K以上，不同作者的计算结果彼此偏差便明显增大。引起这种偏差的主要原因，大致有以下几个方面：①在配分函数的计算中所考虑的能级不一样，有的只考虑了实验上发现的能态，有的对实验上尚未发现的能态也考虑了；②在

所考虑的这些态中, 所采用的光谱数据不一样; ③有的考虑了各种自由度能量间的耦合效应, 而有的则没有考虑。

一般说来, 双原子分子的基态能级比较清楚, 光谱数据也比较可靠, 完全可以保证热力学性质的精度达到0.1%; 可是高激发态的能级就不清楚了, 误差较大, 特别对 $O_2^-$ 和 $NO^+$ 的电子能级和振动能级所知甚少, 这使得在7000K以下的电子浓度极不准确, 这对研究和分析再入物理现象中有关电波传输特性有很大影响。在辐射现象研究中亦有重要影响。

不过, 由于在 $T = 10000K$ 以上时空气中绝大部分的双原子分子都已离解, 因此一般说来, 双原子分子热力学函数中存在的准确性, 对于高温空气热力学性质的精度影响很小。

如果采用刚性转子和谐振子模型来计算分子的配分函数, 热力学性质精度一般只能达到5%左右。采用 Morse 势的第二维里积分形式, 则精度取决于 Morse 势能曲线对分子能态描述的精度。一般在温度不太高即在低能量范围内时, 上述两种方法差别不大; 但在温度较高时差别就较显著; 在 $T < 25000K$ 范围内, 与 Mayer 精确公式比较, 偏差约为1—2%<sup>[22]</sup>。

6) 各种非理想性的修正 在高温气体热力学性质计算中一般假定气体是理想性的:

$$P = (kT/V) \sum_s N_s = kT \sum_s n_s \quad (7)$$

其中 $P$ 是压力,  $V$ 是体积,  $T$ 是绝对温度,  $k$ 是 Boltzmann 常数,  $N_s$ 是气体中第 $s$ 种粒子的数目, 而 $n_s$ 是气体中单位体积的第 $s$ 种粒子的数目, 即粒子数密度。

可是, 只有当粒子数密度较低时这种假定才比较真实, 气体才比较近似地符合关系式(7), 当密度较高时必须考虑由于各种粒子间相互作用所引起的各种非理想性修正。这种修正使得气体的自由能表达式中除了理想气体项以外, 还增加了其他的附加项<sup>[58]</sup>:

$$-F/RT = -F^0/RT + \Delta^1(-F/RT) + \Delta^2(-F/RT) \quad (8)$$

其中 $\Delta^1(-F/RT)$ 是由于中性粒子与中性粒子之间、中性粒子与带电粒子之间的相互作用对系集总的亥姆霍兹自由能的贡献, 而 $\Delta^2(-F/RT)$ 是由于带电粒子与带电粒子之间的相互作用对系集总的亥姆霍兹自由能的贡献。对于第一类修正, 可用维里积分形式来表示:

$$\Delta^1(-F/RT) = -\frac{\rho}{\rho_0} \sum_i \sum_j C_i C_j B_{ij}(T) - \frac{1}{2} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \sum_i \sum_j \sum_k C_i C_j C_k E_{ijk}(T) + \dots \quad (9)$$

其中 $\dot{\Sigma}$ 仅对中性粒子求和,  $\Sigma$ 对所有粒子求和;  $C_i = N_i/N_0$ , 即第 $i$ 种粒子的数目与参考态中所有粒子原先的数目之比;  $\rho$ 是密度,  $\rho_0$ 是参考态的密度;  $B_{ij}(T)$ 是第 $i$ 种粒子与第 $j$ 种粒子之间相互作用所对应的第二维里系数; 而 $E_{ijk}(T)$ 是第 $i$ 种粒子、第 $j$ 种粒子以及第 $k$ 种粒子之间相互作用所对应的第三维里系数。

对于球对称相互作用势 $V_{ij}(r)$ ,  $B_{ij}(T)$ 具有如下形式:

$$B_{ij}(T) = -2\pi L_0 \int_0^\infty (e^{-V_{ij}(r)/kT} - 1) r^2 dr \quad (10)$$

其中 $L_0$ 是 Loshmit 数,  $V_{ij}(r)$ 一般可取 Lennard-Jones 6—12 势。对于其他热力学性质的修正量为



$$\text{压缩因子 } \Delta^1(z') = \Delta^1\left(\frac{P}{RT\rho}\right) = \frac{\rho}{\rho_0} \sum_i \sum_j \dot{C}_i C_j B_{ij}(T) + \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \sum_i \sum_j \sum_k \dot{C}_i C_j C_k \dot{E}_{ijk} + \dots \quad (11)$$

$$\text{内能 } \Delta^1\left(\frac{E}{RT}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0} \sum_i \sum_j \dot{C}_i C_j dB_{ij}(T)/d \ln T - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \sum_i \sum_j \sum_k \dot{C}_i C_j C_k dE_{ijk}/d \ln T + \dots \quad (12)$$

$$\text{熵 } \Delta^1\left(\frac{S}{R}\right) = -\frac{\rho}{\rho_0} \sum_i \sum_j \dot{C}_i C_j [B_{ij}(T) + dB_{ij}(T)/d \ln T] - \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2 \sum_i \sum_j \sum_k \dot{C}_i C_j C_k \left[E_{ijk} + \frac{dE_{ijk}}{d \ln T}\right] + \dots \quad (13)$$

对于第二类修正, 可以表示为

$$\Delta^2(-F/RT) = W_0 + W_M + \dots \quad (14)$$

其中, 第一项  $W_0$  为 Debye-Hückel 修正项, 其具体形式为

$$W_0 = \frac{2}{3} \sqrt{\pi} (e^2/kT)^{3/2} \sqrt{L_0} \sqrt{\frac{\rho}{\rho_0}} (\sum C_i S_i^2)^{3/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{\kappa^3}{(\rho/\rho_0) L_0} \quad (15)$$

在这里,  $\kappa^2 = \frac{1}{d^2} = \frac{4\pi e^2}{RT} \cdot (\sum C_i S_i^2) \frac{\rho}{\rho_0} L_0$ ,  $d$  是 Debye 长度. 第二项  $W_M$  是 Mayer-Mecron 修正项, 其表达式为

$$W_M = -\frac{\rho}{\rho_0} \sum_i \sum_j \dot{C}_i C_j \bar{B}_{ij} \quad (16)$$

$$\text{其中 } \bar{B}_{ij} = -2\pi L_0 \int_0^\infty [\exp\{-[\psi_{ij}(r) + k_{ij}(r)]\} + k_{ij}(r) - \frac{1}{2} k_{ij}^2(r) - 1] r^2 dr \quad (17)$$

$$k_{ij}(r) = (S_i S_j e^2/kT) \cdot (e^{-\kappa r}/r) \quad (18)$$

$$\psi_{ij}(r) = V_{ij}^*(r)/kT \quad (19)$$

$V_{ij}^*(r)$  就是带电粒子间短程非库仑相互作用的势函数,  $S_i$  和  $S_j$  分别为第  $i$  种带电粒子和第  $j$  种带电粒子的电荷数. 对于其他热力学量所引起之修正为

$$\text{压缩因子 } \Delta^2(z') = \Delta^2\left(\frac{P}{\rho RT}\right) = -\frac{1}{2} W_0 - W_M + \frac{\rho}{\rho_0} \frac{\kappa}{2} \frac{e^2}{kT} \sum_i \sum_j \dot{C}_i C_j S_i S_j b_{ij}^{(2)} + \dots \quad (20)$$

$$\text{内能 } \Delta^2(E/RT) = -(3/2) W_0 + (\partial W_M / \partial \ln T)_{\rho, c_j} + \dots \quad (21)$$

$$\text{熵 } \Delta^2(S/R) = -(1/2) W_0 + W_M + (\partial W_M / \partial \ln T)_{\rho, c_j} + \dots \quad (22)$$

表 3 高温空气之 Debye 修正

T(K)	P(大气压)	P(大气压)				
		0.001	0.01	1	100	1000
12000	$\Delta P/P$	7.4-4	1.9-3	2.4-3	9.8-4	5.4-4
	$\Delta E/E$	2.1-4	5.8-4	1.0-3	4.7-4	2.9-4
	$\Delta H/H$	2.5-4	7.0-4	1.2-3	5.4-4	3.3-4
	$\Delta S/S$	2.6-5	6.9-5	3.3-5	3.8-5	2.1-5
14000	$\Delta P/P$	5.6-4	1.7-3	6.8-3	4.2-3	2.9-3
	$\Delta E/E$	1.8-4	5.5-4	2.7-3	2.1-3	1.5-3
	$\Delta H/H$	2.1-4	6.7-4	3.1-3	2.4-3	1.8-3
	$\Delta S/S$	1.9-5	6.4-5	2.5-4	1.7-4	1.2-4
16000	$\Delta P/P$	4.3-4	1.3-3	9.8-3	1.2-2	9.3-3
	$\Delta E/E$	1.5-4	4.8-4	3.8-3	5.9-3	5.1-3
	$\Delta H/H$	1.8-4	5.6-4	4.4-3	6.7-3	5.7-3
	$\Delta S/S$	1.5-5	5.0-5	4.0-4	4.6-4	3.8-4
18000	$\Delta P/P$	4.2-4	1.1-3	9.7-3	2.5-2	2.1-2
	$\Delta E/E$	1.5-4	4.2-4	4.1-3	1.1-2	1.2-2
	$\Delta H/H$	1.8-4	5.0-4	4.5-3	1.3-2	1.3-2
	$\Delta S/S$	1.4-5	4.0-5	4.1-4	9.2-4	8.9-4
20000	$\Delta P/P$	5.3-4	1.1-3	8.4-3	3.3-2	3.7-2
	$\Delta E/E$	1.7-4	4.2-4	3.6-3	1.7-2	2.1-2
	$\Delta H/H$	2.1-4	4.9-4	4.2-3	1.9-2	2.3-2
	$\Delta S/S$	1.9-5	3.9-5	3.6-4	1.4-3	1.6-3

注  $\Delta x/x = a - b = a \times 10^{-a}$ .

在这里,

$$\left(\frac{\partial W_M}{\partial \ln T}\right)_{p, c_i} = \frac{\rho}{\rho_0} \left(\frac{e^2}{kT}\right) \sum_i \sum_j C_i C_j S_i S_j \left(\frac{1}{2} \kappa b_{ij}^{(2)} - b_{ij}^{(1)}\right) \quad (23)$$

$$b_{ij}^{(m)} = -2\pi L_0 \int_0^\infty \left\{ \exp\{-[\psi_{ij}(r) + k_{ij}(r)]\} - k_{ij}(r) + 1 \right\} \cdot e^{-\kappa r} r^m dr \quad (24)$$

关于非理想性对平衡浓度的影响, 由于这种修正以改正项的形式加在每种组分的自由能上, 因此, 在平衡常数的表达式中便出现了与这些改正项相对应的各种因子:

$$K_{P_i} = \Gamma_i^{(1)} \Gamma_i^{(2)} \Gamma_i^{(3)} \dots \Gamma_i^{(n)} K_{P_i}^* \quad (25)$$

其中  $K_{P_i}^*$  就是普通理想气体反应的平衡常数。

我们对带电粒子间长程库仑相互作用所引起的 Debye 修正项  $W_0$  作了数值计算, 其结果如表 3 所示。在高温高密度情况下这种修正较大, 在低密度情况下可以完全忽略不计。

7) 基本物理常数对平衡成分和热力学性质的影响 在平衡成分和热力学性质的计算中, 基本物理常数 (主要是气体常数  $R$ , Planck 常数  $h$  和 Boltzmann 常数  $k$ ) 和有关原子、分子光谱数据以及热化学数据, 是以起始数据的形式出现的。前面已讨论了有关光谱数据和热化学数据的影响。基本物理常数中所存在的误差对平衡成分计算精度的影响, Neumann<sup>[59]</sup> 曾经作了计算。假定  $h$ ,  $k$  和氢原子质量  $m_h$  的相对误差分别为

$$\begin{aligned} \Delta h/h &= 3.5 \times 10^{-5}, \quad \Delta k/k = 5.1 \times 10^{-5} \\ \Delta m_h/m_h &\approx \Delta m_p/m_p = 2.4 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

其中  $m_p$  是质子质量。这时在配分函数中将引起  $4.4 \times 10^{-4}$  的相对误差, 而在平衡常数中将引起  $5 \times 10^{-5}$  到  $5 \times 10^{-3}$  的相对误差。这就是说, 在最坏的情况下, 即使基本物理常数的准确度可以达到  $10^{-5}$  数量级, 在平衡常数中也将引起 0.5% 的相对误差, 这对于相应的平衡成分来讲, 也将引起同数量级的误差。

从表 4 的结果可以看出 (第二行是 Johnston 等人<sup>[60]</sup> 很早以前计算的结果; 第一行是 Wagman 等人<sup>[61]</sup> 采用新的物理常数值对前者进行修正后的结果), 基本物理常数对热力学性质的影响很小, 只有在低温时产生误差的其他原因消失以后, 它才限制计算结果的精度。从热力学函数的表达式可以看出, 这个精度可看成基本物理常数本身所具有的精度。对于空气来讲, 其精度不会低于 0.1%。

表 4 物理常数对纯组元热力学性质的影响 ( $N_2$ )

$T(K)$	1000	2000	3000	4000	5000	文献
$S^0$	54.509	60.228	63.770	66.338	68.351	[61]
	54.527	60.249	63.792	66.360	68.373	[60]
$C_p^0$	7.816	8.602	8.862	8.989	9.076	[61]
	7.821	8.604	8.863	8.990	9.077	[60]

8)关于光谱常数的影响 对于空气中所出现的各种原子、分子,其低能态的光谱常数都比较一致,也研究得比较清楚,在10000 K以下,足以使热力学性质达到0.1%的精度;但是,对于高激发电子态,特别是 $\text{NO}^+$ , $\text{O}_2^-$ 的激发电子态的振动能级结构则知道得很少,而且高激发能态的振动常数和转动常数也极为不一致。Гурвич等人<sup>[62]</sup>曾经指出,对于 $\text{O}_2$ 来讲,由于电子态 $x^3\Sigma_g^-$ , $a^1\Delta_g$ , $A^3\Delta_u$ 和 $B^3\Sigma_u^-$ 中存在的准确性,在热力学势 $\Phi_{2000}^*$ 中所引起的误差不会超过 $\pm 0.03$ 卡/度·克分子,而在 $\Phi_{20000}^*$ 中误差不会超过 $\pm 0.15$ 卡/度·克分子;对于 $\text{N}_2$ ,在 $T > 10000\text{K}$ 时,由于转动能级和振动能级所存在的误差,再加上高激发电子态的忽略,以及估计 $^3\Delta_u$ 态的能量时所引进的误差,引起 $\Phi_{20000}^*$ 的误差为 $\pm 0.1$ 卡/度·克分子,不过由于 $T > 10000\text{K}$ 时空气中双原子分子的含量迅速下降,因而对空气总的热力学性质影响极小,只是对双原子分子在高温下的平衡浓度影响较大。这对高温空气的辐射性质是重要的。此外, $\text{NO}^+$ 和 $\text{O}_2^-$ 的低能态光谱结构也不十分清楚,这使得在7000K以下的电子浓度精度最多只能达到一位有效数字。

表 5 光谱常数对纯组元热力学性质的影响 ( $\Delta\%$ )

$T(\text{K})$	2000	4000	6000	8000	10000	12000
$\text{H}\text{O}_2$	0.03	0.03	0.05	0.30	0.80	1.30
$\text{H}\text{O}_2^+$	0.50	0.70	1.10	1.40	0.80	1.40
$\text{H}\text{N}_2$	0.03	0.03	0.03	—	0.12	0.48
$\text{H}\text{N}_2^+$	0.02	0.04	0.09	0.13	0.20	0.80
$\text{S}\text{O}_2$	0.04	0.04	0.04	—	0.08	0.14
$\text{S}\text{O}_2^+$	0.06	0.13	0.22	0.31	0.30	—

表 5 给出了 Плешанов и Зайцев<sup>[63]</sup>和 Гурвич等人<sup>[62]</sup>关于 $\text{O}_2$ , $\text{O}_2^+$ , $\text{N}_2$ , $\text{N}_2^+$ 热力学函数计算结果的相对百分偏差。由于他们所采用的计算方法基本上是一样的,较大的差别仅仅由于所使用的光谱数据不一致,而且这种不一致已超过光谱数据本身的误差,因此,可以把他们计算的结果的百分偏差看作是光谱数据本身的不准所引起的最大百分误差。如果考虑到它们在空气中的含量,那么可以看出,这种误差对于空气的热力学性质的影响是很小的,不会超过0.1%。

综合以上分析和讨论,对于高温空气热力学性质的计算可以得出以下几点结论:

①在1000K到2500K范围内 $\text{O}_2$ 还未大量离解,其他化学反应影响亦很小,空气成分几乎未发生什么变化,这时可认为低密度情况( $\rho/\rho_0 < 10$ )的主要误差来源于基本物理常数和低温空气起始成分的不准确;而在高密度时主要误差来源于粒子间相互作用引起的维里修正。

②在2500K到5000K范围内主要的化学反应是氧分子的离解;同时,由于这时温度也并不很高,原子、分子的热力学函数可以算得很准,电子浓度亦很低,因此主要误差在低密度情况下来源于氧分子离解能的不准确;而在高密度下主要来源于维里修正。

③在5000K到10000K范围内虽然各种化学反应都已发生,但温度亦相应增高,因而反

应能通过平衡常数带来的误差相应有所降低；相反，这时温度增高，振动和转动能级不准或截断误差增大，即使热力学性质计算结果的误差有所上升。在高密度情况下维里修正仍是误差的主要来源。

④在 10000K 到 15000K 范围内，虽然振动、转动能级的不准或截断引起纯组分热力学性质的误差，比在③中更突出，但这时空气中绝大部分分子都已离解成原子，对空气热力学性质总的影晌是小的，其主要误差来源于原子配分函数求和中电子能级的截断；而在高密度情况下，粒子间相互作用的维里修正以及电子能级的截断都是重要的。

⑤在 15000K—20000K 范围内，除了电子能级截断引起的误差非常重要外，由于这时温度较高，电子浓度很大，因此在高密度情况下，带电粒子间的库仑相互作用引起的 Debye 修正亦需考虑。在  $\rho/\rho_0 > 10$  时，维里修正、电子配分函数的截断以及 Debye 修正均成了偏差产生的重要原因。为了更好说明不同结果之间偏差的大小，我们对几个典型计算结果进行了详细的数值比较，其结果见图 2 和图 5，其中 [36] 是德国人所做的结果，[37—39, 73] 是

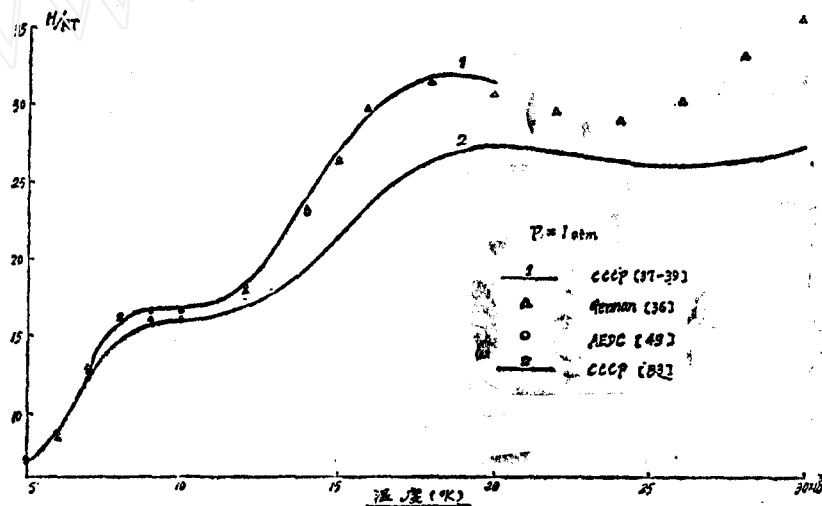


图 5 高温空气热力学性质的比较

苏联人所做的结果，而[49]是美国 AEDC 专门委托 NBS 所计算的结果。这些数据都被广泛地采用。由此可以看出：

- ①在 10000K 以下，当密度不太高时，各种数值结果比较一致，非理想性修正很小。
- ②当  $T > 10000K$  时，开始出现偏差；随着温度的增高，偏差逐渐增大，这和空气中各纯组分的热力学性质在 10000K 以上时偏差突增的情况是一致的。

③在高密度时 ( $\rho/\rho_0 > 100$ ) 各种不同气体模型得出的结果相差甚大 (图 2)，因此现有的数字表格 (如[24]，[34]，[37—39]，[42]以及在此基础上扩展的各种结果) 均不能用。

### 3. 值得推荐的一组数据及存在的问题

尽管高温空气热力学性质计算中目前尚有一些问题有待进一步解决，我们认为，下列一组数据值得推荐：

第一类热力学参数：如果  $T = \text{常数}$ ，文献[49]；如果  $P = \text{常数}$ ，文献[50]或[37—39]；

如果  $S = \text{常数}$ , 文献[51].

第二类热力学参数 文献[52].

组分平衡浓度 文献[47]或[37—39].

激波参数 图线: 文献[44] ( $M = 6-30$ , 包括非理想性修正); 数值表格: 文献[75] ( $M = 1-25$ , 包括非理想性修正).

虽然对于高温空气热力学性质进行了大量的研究和计算, 发表了许多结果, 然而, 还存在如下一些问题有待解决:

①由于考虑了离子间长程库仑力的相互作用后引起的所谓电离能降低, 这个问题很早以前就从实验上发现了<sup>[64]</sup>, 而 Planck<sup>[65]</sup>, Unsöld<sup>[64]</sup> 等人很早就对这个问题进行了理论研究, 以后, Ecker, Weizel, Brunner 以及 Kvöll 等人对这个问题又做了进一步的研究<sup>[65, 66-71]</sup>. 所有这些研究表明, 这种电离电位的降低是比较显著的. 但是, 不同的研究者得出的结果并不完全一致, 目前还没有一个公认一致的结果.

②高温下最大主量子数的确定, 即配分函数的截断问题. 这和电离能的降低密切相关, 各研究者所得结果极不一致, 这种不一致在低温时不重要, 在高温时就显得十分突出.

③对高温下分子离子激发电子态的光谱结构以及有关的振动、转动结构还研究得不十分清楚, 这是高温下双原子分子和分子离子热力学性质计算中引起偏差的主要原因.

④真实气体效应的修正. 以前一般认为, 在高温情况下把空气当作理想气体混合物来处理是一种很好的近似, 这对于密度不太高的情况是正确的; 当密度比较高时, 就不完全正确了. 最近几年不少研究者已注意到这种情况, 前面所说的电离能降低, 实际上就是一种非理想性修正, 但是, 它只考虑了带电粒子间长程库仑相互作用. 在高温等离子体热力学性质计算中, 一般也考虑了这种相互作用, 并用 Debye-Hückell 理论对平衡成分和热力学性质进行了修正. NBS 所发表的高温空气热力学性质的计算结果<sup>[42-48]</sup>, 也包括了中性粒子与中性粒子、中性粒子与带电粒子之间相互作用的维里修正, 以及带电粒子与带电粒子之间的 Debye-Hückell 理论本身也存在着一定的局限性, 它只适用于一定的电子密度范围, 超过这个极限便不可靠. 同时, 它只考虑了带电粒子间长程库仑相互作用, 而带电粒子间短程非库仑相互作用并不包括在这个理论中, 但后者的贡献在高密度情况不能忽略. 此外, 目前在高温等离子体中, 中性粒子与中性粒子之间, 中性粒子与带电粒子之间究竟存在着什么样的相互作用势函数, 也不十分清楚, 实验数据更谈不上. 因此, 要想对高温高密度情况下的空气热力学性质作进一步的修正和精确计算, 这些问题有待解决.

⑤高温空气究竟是处在热力学平衡状态呢还是处在非热力学平衡状态. 当温度比较低时, 这个问题不突出; 当温度非常高时 (如核爆炸或热核反应中碰到的高温气体问题), 这个问题就很重要. 因为, 假如是处在热力学平衡状态, 那么, 就应当包括物质与辐射之间的平衡, 就必须考虑辐射对高温空气压力和能量的贡献. 然而, 从电弧实验知道, 这种辐射远不是黑体辐射, 在这种情况下一方面必须考虑辐射损失怎样影响到高温空气的平衡成分和热力学性质, 另一方面, 如果高温空气不是处在热力学平衡状态, 就应当考虑各种非平衡效应. 对于非平衡等离子体的处理, 可以采用 Elwert 的一般电离方程, 它包括平衡态的 Saha 方程, 但是, Elwert 方程在没有作很大简化的情况下一般是不可能得到的.

## 参 考 文 献

- 1 Bethe H. A., Teller E., Ballistik Res. Lab., Rept X-117, Aberdeen Proving Ground (1940) .
- 2 —, OSRD, Rept 369 (Feb. 9, 1942) .
- 3 Fuchs K., Kynch G. J., Peierls R., British Dept. of Atomic Energy, BDDA-16, Rept MS 61 (Dec. 1942) .
- 4 Brinkley S. R., Jr., Kirkwood J. G., Richardson J. M., OSRD, Rept 3550 (April 27, 1944).
- 5 Hirschfelder J. O., Magee J. L., LADC-122 (MDDC-590), Los Alamos Lab. (Jan. 1, 1947).
- 6 —, Curtiss C. F., Univ. of Wisconsin, Rept CM-472, CM-518 (June 1, Dec. 21, 1948) .
- 7 Krieger F. J., White W. B., The Rand Corp., Rept R-149 (April 15, 1949) .
- 8 Davies D. R., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **61**, 1 (1948) : 105.
- 9 Thomas N., Gaydon A. G., Brewer L., *J. Chem. Phys.*, **20**, 3 (1952) : 369-374.
- 10 Christian R. H., et al, *J. Chem. Phys.*, **23**, 11 (1955) : 2043-2049.
- 11 Kistiakowsky G. B., et al, *ibid*, **20**, 5 (1952) : 876-883.
- 12 Douglas A. E., *Canadian J. Phys.*, **30** (1952) : 302.
- 13 Clarke E. M., *Canadian J. Chem. Phys.*, **32** (1954) : 764.
- 14 Gaydon T., Brewer, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) : 369.
- 15 Farber M., Darnell A. J., *ibid*, **21** (1953) : 172.
- 16 Wynen M. H., Taylor H. A., *ibid*, **21** (1953) : 233.
- 17 Hendrie J. M., *ibid*, **22** (1954) : 1503.
- 18 Toennies J. P., Greene E. F., *ibid*, **23** (1955) : 1366.
- 19 —, —, *ibid*, **26** (1957) : 655.
- 20 Gilmore F. R., Rand Corporation RM-1543 (1955) .
- 21 —, *ibid*, RM-2328 (1959) .
- 22 Beckett C. W., Haar L., Proc. Joint Conf. on Thermodyna. and Transport Properties of Fluids (July 1957), Inst. of Mech. Engineers, 27, 1958.
- 23 Woolley H. W., *J. Res. NBS*, **61** (1958) : 469-490.
- 24 Hilsenrath J., Beckett C. W., AEDC TN-56-12 (1956) .
- 25 Feldmann S., AVCO Res. Lab., Res. Rept, 40 (Jan., 1957) .
- 26 Hochstim A. R., Convair-San Diego Report ZPH 002, ASTIA Document No. 134398 (1957) .
- 27 Blackwell F., et al, The Ramo-Wobidridge Corporation, P. O. Box, 299, Los Angeles 45, California Rept GM-TR-76 (Oct. 1956) .
- 28 Moeckel W. E., Weston K. C., NACA TN 4265 (1958) .
- 29 Hochstim A. R., Convair-San Diego Rept ZPH-004 Revised (Aug. 1958) .
- 30 Shear R. E., Day B. D., PB 143329 (1959) .
- 31 Hilsenrath J., et al, NBS Circular 564 (1955) .
- 32 —, Green M.S., Beckett C. W., NBS AF-SWC-TR-56-35, ASTIA AD-96305 (1957) .
- 33 Logan J. G., Treanor C. E., CAL Rept, BE-1007-A-3 (1957) .
- 34 Hilsenrath L., Klein M., Woolley H. W., NBS OSS-59-24, AEDC-TR-59-20 (1959) .
- 35 Landis F., Nilson E. N., Pratt and Whitney Aircraft Rept No. 1921 (1961) .
- 36 Burhorn F., Wienecke R., *Z. Physik Chem.*, **215** (1960) : 269-292.
- 37 Предводителев А. С. и др., Таблицы термодинамических функций воздуха для температур от 200 до 6000 К и давлений от 0.00001 до 100 атм., АН СССР, Москва (1962) .
- 38 —, и др., Таблицы термодинамических функций воздуха для температур от 6000 до 12000 К и давлений от 0.001 до 1000 атм., АН СССР, Москва (1957) .
- 39 —, и др., Таблицы термодинамических функций воздуха для температур от 12000 до 20000 К и давлений от 0.001 до 1000 атм., АН СССР, Москва (1959) .
- 40 Ступоченко Е. В. и др., Физическая газодинамика, АН СССР, Москва (1959) .
- 41 Predvoditelev A. S., et al, Charts of thermodynamic functions of air from 1000 to 12000 K and 0.001 to 1000 atm., Associated Technical Services, Inc., New Jersey (1962) .
- 42 Hilsenrath J., Klein, M., NBS, AEDC-TDR-63 161 (1963) .
- 43 Lewis C. H., Neel C. A., AEDC-TDR-64-36 (1964) .
- 44 —, Burgess E. G., AEDC-TDR-64-43 (1964) .
- 45 Neel C. A., Lewis C. H., AEDC-TDR-64-183 (1964) .
- 46 Little W. J., AEDC-TDR-63-190 (1963) .

- 47 Hilsenrath J., Klein M., AEDC-TR-65-58 (1965) .
- 48 Grabau M., Brahinsky H. S., AEDC-TR-66-247 (1966) .
- 49 Brahinsky H. S., Neel C. A., AEDC-TR-69-89, Vol. 1, T=Const. (1969) .
- 50 —, —, AEDC-TR-69-89, Vol. 2, P=Const. (1969) .
- 51 —, —, AEDC-TR-69-89, Vol. 3, S=Const. (1969) .
- 52 —, —, AEDC-TR-69-89, Vol. 4 (1969) .
- 53 Klein M., Haar L., AEDC-TR-76-85 (1976) .
- 54 Unsold A., *Z. Astrophys.*, **24** (1948) : 355.
- 55 Ecker G., Weizel W., *Ann. Physik.*, **17** (1956) : 126.
- 56 钱学森, 物理力学讲义, 科学出版社 (1960) .
- 57 颜坤志, 高温空气的热力学性质, 全国首届物理气体力学会议 (1980) .
- 58 Hochstim A. R., Combustion and Propulsion, Fifth AGARD Colloquium on High-Temperature Phenomena, Braunschweig, Germany (Apr. 9-13, 1962) .
- 59 Neumann K. K., Prog. in Int. Res. on Thermodyn. and Transport Properties, ASME, New York, London, 209 (1962) .
- 60 Johnston H. L., Davis C. O., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1 (1934) : 271.
- 61 Wagman D. D., et al. *J. Res. NBS*, **34** (1945) : 143.
- 62 Гурвич Л. В. и др., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, ИГи, АН СССР, Москва (1962) .
- 63 Пельцанов А. С., Зацев С. Г., Физическая газодинамика, Издательства, АН СССР, Москва (1962) .
- 64 Inglis D. R., Teller E., *Astrophys. J.*, **90** (1939) .
- 65 Planck M., *Ann. Phys.*, **75** (1924) : 673.
- 66 Margenau H., Lewis M., *Rev. Mod. Phys.*, **31**, 3 (1959) : 594.
- 67 Brunner J., *Z. Physik.*, **159** (1960) : 288.
- 68 Duclos P., Combet A. B., *Z. Naturforsch.*, **16a** (1961) : 711.
- 69 Olsen H. N., *Phys. Rev.*, **124** (1961) : 1703.
- 70 Ecker G., Kroff W., *Phys. Fluids.*, **8** (1965) : 354.
- 71 Ecker G., Kroff W., *Phys. Fluids.*, **6** (1963) : 62.
- 72 Hansen F. C., NASA TN-4150 (1958) ; NASA TR-50 (1960) .
- 73 Кузнецов И. М., Термодинамические функции и ударные адиабаты воздуха при высоких температурах, Москва (1965) .
- 74 Haar L., Sengers S. H., *J. Chem. Phys.*, **55** (1971) : 4951.
- 75 Kerr H. C., AD-624598 (1964) .
- 76 Arave R. J., AD-438260 (1961) .
- 77 Treanor C. E., Logan J. G., C.A.L.Rept, AD-1052-A-2, AFOSR-TN-56-343 (1956) .

## THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF HIGH TEMPERATURE AIR

Yan Kun-zhi

(Institute of Mechanics, Academia Sinica)

### Abstract

The thermodynamic properties of high temperature gases are important in science and technology. Air is most commonly used in practice. The thermodynamic properties of high temperature air over a wide range of temperature and density (or pressure) have been computed previously by a number of investigators. The present paper reports these results and discusses briefly various errors that were present in the computation of the thermodynamic properties of air. In addition, this paper gives a short review and recommends some results for the application in science and technology. Finally, some problems which remain to be resolved are pointed out.