

ПРИБЛИЖЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ И КАЛОРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. А. Николаев

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

Приведены необходимые и достаточные условия, которым должны удовлетворять модельные уравнения кинетики и калорическое уравнение состояния для согласования со вторым началом термодинамики. Предложена простая модель, практически не уступающая по точности моделям с детальной кинетикой и высокоточным описанием констант равновесия реакций и внутренних энергий компонентов смеси.

При численном решении сложных газодинамических задач в химически реагирующих средах, как правило, применяются упрощенные уравнения кинетики и приближенное описание внутренней энергии. При этом не всегда выполняется условие их согласования со вторым началом термодинамики, не учитывается часто очень существенное изменение молекулярной массы.

Область реакции обычно разделяют на две части — зону индукции и область тепловыделения. Такое разделение не всегда корректно, но при определенных условиях может быть эффективным средством упрощения анализа и вычислений. Граница между зонами выделяется весьма условно, а основывается это выделение на том, что переход к существенно экзотермической стадии реакции на практике происходит весьма резко.

В зоне индукции после разложения сложных веществ, если таковые имеются, происходит накопление активных центров, носящее, как правило, экспоненциальный характер. Здесь преобладают бимолекулярные реакции обмена со сравнительно низким тепловым эффектом.

В зоне основного тепловыделения преобладают существенно экзотермические трехмолекулярные реакции. В области повышенных температур (реально выше 1500 ÷ 2000 К) скорость обменных реакций значительно превышает скорость рекомбинации. В этом случае реакции обмена можно считать квазиравновесными. Собственно, это условие и является граничным при высоких температурах.

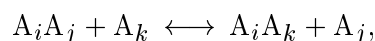
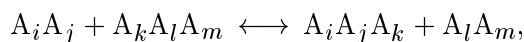
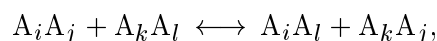
Далее рост температуры ограничивается обратными реакциями диссоциации, и здесь течение газовой смеси можно считать химически полностью квазиравновесным.

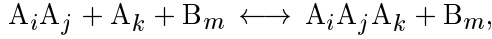
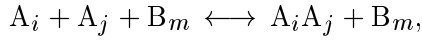
Если ограничить температурный диапазон сверху 5000 К, то можно пренебречь не только ионизацией, но и диссоциацией некоторых веществ, например азота и оксида углерода, что сильно упрощает моделирование.

Данное исследование развивает идеи работ [1–3]. Приведено обоснование вида модельных уравнений кинетики и калорического уравнения состояния, описывающих движение химически неравновесного газа после завершения периода индукции при высоких температурах (1500 ÷ 5000 К), сформулированы необходимые и достаточные условия для их согласования со вторым началом термодинамики, предложена модель для смесей углеводорода с кислородом, азотом и инертными газами. Показано, что она не уступает в точности известным моделям с детальной кинетикой и с достаточной для практики точностью описывает химически равновесные процессы.

ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрим систему химических реакций в газовой смеси, состоящей из атомов A_i и молекул A_iA_j и $A_iA_jA_k$:





где B соответствует какому-либо атому или молекуле, а индексы принимают значения, исключающие как дублирование реакций, так и идентичность продуктов прямой и обратной реакций.

Относительные молярные концентрации веществ r с индексами, соответствующими номерам составляющих вещество атомов, должны удовлетворять уравнениям нормировки и баланса атомов:

$$\begin{aligned} \sum (r_i + r_{i,j} + r_{i,j,k}) &= 1, \\ \frac{1}{\mu} \left(r_i + \sum_j r_{i,j} (1 + \delta_{i,j}) + \right. \\ &\left. + \sum_j \sum_k r_{i,j,k} (1 + \delta_{i,j} + \delta_{i,k}) \right) = \text{const}_i, \end{aligned}$$

где μ — молекулярная масса, $\delta_{i,j}$ отличается от нуля и равна 1 только при $i = j$.

Если в смеси отсутствуют трехатомные молекулы и из двухатомных присутствует только $A_1 A_1$, то эти уравнения полностью определяют состав смеси как функцию только μ .

Если в химически неравновесной смеси присутствуют все $A_i A_j$ и необязательно все $A_i A_j A_k$, а реакции обмена равновесны, то, как легко показать методом математической индукции, для однозначного определения состава к вышеупомянутым уравнениям достаточно присоединить уравнения равновесия некоторых реакций обмена, например:

$$r_{i,j} = f_{i,j}(T) r_i r_{j,1} / r_1, \quad 1 \leq j \leq i, \quad i > 1;$$

$$r_{i,j,k} = f_{i,j,k}(T) r_i r_{j,k} / r_i.$$

Поскольку константы равновесия f (с индексами) зависят только от температуры T , то и состав смеси и, что важно, внутренняя энергия являются функциями только T и μ . Этот вывод можно распространить и на более сложные газовые смеси.

Отметим, что использование уравнений равновесия других обменных реакций позволяют пренебречь относительными концентрациями некоторых присутствующих в малых количествах веществ. Если тепловой эффект этих реакций невелик, то состав смеси будет зависеть в основном от μ .

Сформулируем теорему.

Теорема. При фиксированных значениях T и μ относительные молярные концентрации компонентов смеси и внутренняя энергия не зависят от того, находится ли смесь в состоянии полного химического равновесия, или только частично, когда равновесны лишь реакции обмена.

В условиях теоремы от плотности ρ или давления p зависят только абсолютные концентрации веществ:

$$[B] = r_B \rho / \mu,$$

а любая детальная кинетика может быть сведена к единственному дифференциальному уравнению и системе алгебраических уравнений. Для водородокислородных смесей это свойство ранее было использовано в [4]. Легко видеть, что макроскопические газодинамические уравнения неразрывности, сохранения импульса и энергии совместно с уравнением состояния

$$p/\rho = RT/\mu, \quad (1)$$

калорическим уравнением состояния

$$U = U(T, 1/\mu) \quad (2)$$

и уравнением кинетики

$$\frac{d \ln \mu}{dt} = W(T, \rho, \mu)$$

(где R — универсальная газовая постоянная, U — внутренняя энергия, отнесенная к единице массы, W — неявным образом заданная разность скоростей процессов рекомбинации и диссоциации) полностью определяют движение химически реагирующего газа (после истечения периода индукции).

Заметим, что иногда удобнее иметь дело не с μ , а с величиной $1/\mu$ — массовой концентрацией молекул, линейно связанной, как будет показано ниже, с традиционно понимаемой степенью превращения вещества.

Свободная энергия F и энтропия S при равновесии реакций обмена являются функциями T , ρ и $1/\mu$, поэтому

$$dF = -S dt + \frac{p}{\rho^2} d\rho + \left(\frac{\partial F}{\partial (1/\mu)} \right)_{\rho, T} d\left(\frac{1}{\mu}\right), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\rho, \mu} = \\ = -T^2 \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_{\rho, \mu}. \quad (4) \end{aligned}$$

Интегрируя (4) по T при постоянных ρ и μ , получим

$$F = T\omega\left(\rho, \frac{1}{\mu}\right) - T \int U \frac{dT}{T^2}, \quad (5)$$

где ω — произвольная функция. Из (3) и (5) следует

$$p = \rho^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{T, \mu} = \rho^2 T \left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu} - \rho^2 T \int \left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{T, \mu} \frac{dT}{T^2}$$

или с учетом (2)

$$p = \rho^2 T \left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu}. \quad (6)$$

Из (6) и уравнения состояния идеального газа (1) находим

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu} = \frac{R}{\rho \mu}.$$

Интегрируя это выражение при постоянном значении μ , имеем

$$\omega(\rho, 1/\mu) = (R/\mu) \ln \rho + \eta(1/\mu),$$

где η — произвольная функция. Подставляя последнее выражение в (5), получим

$$F\left(\rho, T, \frac{1}{\mu}\right) = \frac{RT}{\mu} \ln \rho + T\eta - T \int U \frac{dT}{T^2}. \quad (7)$$

Напомним, что интегрирование здесь проводится при постоянном значении μ .

Из второго начала термодинамики следует, что в состоянии химического равновесия ($d\mu/dt = 0$) при постоянных значениях T и ρ свободная энергия минимальна:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial(1/\mu)}\right)_{\rho, T} = 0, \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial(1/\mu)^2}\right)_{\rho, T} > 0. \quad (9)$$

Из (7) и (8) следует, что в состоянии химического равновесия

$$\frac{\partial \eta}{\partial(1/\mu)} = -R \ln \rho + \int \left(\frac{\partial U}{\partial(1/\mu)}\right)_T \frac{dT}{T^2}. \quad (10)$$

Это уравнение является необходимым условием, которому должна удовлетворять любая модель кинетики в состоянии химического равновесия. Ранее это условие было получено в [3] и здесь приводится для полноты изложения.

Из уравнения детального равновесия следует, что для полностью химически равновесной смеси отношение произведения концентраций реагентов любой реакции рекомбинации к отношению произведения концентраций реагентов обратной реакции не зависит от характера и концентрации третьих тел (B_m). Поэтому точное уравнение, описывающее изменение μ для полностью химически неравновесной смеси, не содержащей четырехатомных и более сложных молекул, можно привести к виду

$$\frac{d \ln \mu}{dt} = \Omega_+ - \Omega_-,$$

$$\Omega_+ = \frac{\rho^2}{\mu^2} \sum_i \sum_j \left(K_{i,j}^+ r_i r_j M_{i,j} + \sum_k K_{i,j,k}^+ r_i r_j r_k M_{i,j,k} \right),$$

$$\Omega_- = \frac{\rho}{\mu} \sum_i \sum_j \left(K_{i,j}^- r_i r_j M_{i,j} + \sum_k K_{i,j,k}^- r_i r_j r_k M_{i,j,k} \right),$$

$$M_{i,j} = \sum_m M_{i,j,m} r_{B_m},$$

$$M_{i,j,k} = \sum_m M_{i,j,k,m} r_{B_m},$$

где Ω^+ и Ω^- — скорости процессов рекомбинации и диссоциации соответственно, K (с индексами) — константы скоростей реакций, M (с индексами) — эффективности третьих тел в соответствующих реакциях по отношению к какому-либо фиксированному веществу, t — время.

Отметим, что для многих реакций кинетические константы известны только по порядку величины либо вообще неизвестны, поэтому при использовании детальной кинетики часто полагают, что эффективность третьих тел не зависит от реакции:

$$M_{j,j} \approx M_{i,j,k} \approx \bar{M} = \sum_m \bar{M}_{B_m} r_m.$$

Целью моделирования кинетики в химически неравновесной смеси после истечения периода индукции при высоких температурах является приближенное представление W в виде явной функции T , ρ , μ , а U — в виде явной функции T , μ . Отметим, что эти функции не могут быть произвольными: они должны быть согласованы со вторым началом термодинамики.

Константы скоростей рекомбинации близки между собой по порядку величины, слабо и довольно единообразно зависят от T . Тепловые эффекты реакций рекомбинации значительно превышают таковые для реакций обмена, следовательно, состав смеси в основном определяется μ . Все это дает основание представлять Ω_+ как произведение ρ^2 , некоторой функции T и некоторой функции μ .

Если исключить из списка реагентов присутствующие в малом количестве атомы и легко диссоциирующие вещества, а трудно диссоциирующие считать вообще не диссоциирующими, то константы скоростей оставшихся реакций диссоциации также будут близки между собой. Следовательно, и Ω_- может быть представлена в виде произведения ρ , некоторой функции T и некоторой функции μ . Тогда запишем

$$\frac{d \ln \mu}{dt} = \tilde{\Omega}_+ \left(1 - \frac{\psi(1/\mu)\varphi(T)}{\rho} \right), \quad (11)$$

где $\tilde{\Omega}_+ > 0$ — приближенная скорость рекомбинации, φ и ψ — пока не определенные положительные функции.

Отметим, что в этом случае уравнением полного химического равновесия является

$$\rho = \psi(1/\mu)\varphi(T). \quad (12)$$

Подставляя в (10) выражение для ρ (12), получим

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{d(1/\mu)} = & -R \ln \psi - R \ln \varphi + \\ & + \int \left(\frac{\partial U}{\partial(1/\mu)} \right)_T \frac{dT}{T^2}, \quad (13) \end{aligned}$$

а после вторичного дифференцирования по $1/\mu$ при постоянном значении T —

$$\frac{d^2 \eta}{d(1/\mu)^2} = -R \frac{d \ln \psi}{d(1/\mu)} + \int \left(\frac{\partial^2 U}{\partial(1/\mu)^2} \right)_T \frac{dT}{T^2}. \quad (14)$$

Так как η и ψ не зависят от T по определению, из (14) находим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial(1/\mu)^2} \right)_T \equiv 0. \quad (15)$$

Следовательно, линейность зависимости $U(1/\mu)$ является необходимым условием согласования calorического уравнения состояния с уравнением кинетики (11) и вторым началом термодинамики. Именно эта линейность является основой соответствия между величиной $1/\mu$ и пропорциональной энерговыведению степенью превращения вещества. Одним из главных недостатков традиционных моделей являлось отсутствие этой идентификации, что мешало им превратиться из качественных в количественные.

Из (15) следует, что подынтегральное выражение в (10) зависит только от T . Тогда (13) распадается на два уравнения, причем дифференциальное уравнение интегрируется:

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left[\frac{1}{R} \int \left(\frac{\partial U}{\partial(1/\mu)} \right)_T \frac{dT}{T^2} \right], \quad (16)$$

$$\eta = \eta_0 - R \int \ln(\varphi_0 \psi) d\left(\frac{1}{\mu}\right), \quad (17)$$

где η_0 и φ_0 — пока произвольные постоянные ($\varphi_0 > 0$). Следовательно, ψ может быть выбрана достаточно произвольно, а вид φ при заданном (удовлетворяющем (15)) виде U с точностью до постоянного множителя определяется из (16).

Подставляя (17) в (7), найдем свободную энергию, а затем из (4) — энтропию:

$$\begin{aligned} F = \frac{RT}{\mu} \ln \rho + T \left[\eta_0 - R \int \ln(\varphi_0 \psi) d\left(\frac{1}{\mu}\right) \right] - \\ - T \int U \frac{dT}{T^2}, \quad (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S = -\eta_0 - \frac{R}{\mu} \ln \rho + R \int \ln(\varphi_0 \psi) d\left(\frac{1}{\mu}\right) + \\ + \frac{U}{T} + \int U \frac{dT}{T^2}. \quad (19) \end{aligned}$$

Следовательно, постоянная η_0 определяет только начало отсчета энтропии и может быть выбрана произвольно.

Дважды дифференцируя (18), получим

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial(1/\mu)^2} \right)_{\rho, T} = -RT \frac{d(\ln \psi)}{d(1/\mu)}.$$

Неравенство (9) накладывает дополнительное условие на ψ :

$$\frac{d\psi}{d(1/\mu)} > 0. \quad (20)$$

Следовательно, неравенство (20) и линейность зависимости $U(1/\mu)$ являются необходимыми и достаточными условиями согласования калорического уравнения состояния с уравнением кинетики (11) и вторым началом термодинамики. Достаточность этих условий была ранее доказана в [3].

Нам необходимо определить φ_0 и, так как на практике часто применяются квазиравновесные расчеты (с мгновенной реакцией), привести ряд соотношений для химически равновесного газа.

С учетом (16) уравнение равновесия (12) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \psi\left(\frac{1}{\mu_e}\right) &= \psi_e \equiv \frac{\rho}{\varphi} \equiv \\ &\equiv \frac{\rho}{\varphi_0} \exp\left[-\frac{1}{R} \int \left(\frac{\partial U}{\partial(1/\mu)}\right)_T \frac{dT}{T^2}\right] \end{aligned} \quad (21)$$

(здесь и далее индекс e соответствует химически равновесному состоянию смеси). Это уравнение определяет молекулярную массу μ_e и, следовательно (совместно с уравнением состояния) все остальные термодинамические параметры химически равновесного газа как функции T и ρ . В частности,

$$S_e(\rho, T) = S(\rho, T, 1/\mu_e). \quad (22)$$

Пусть μ_{e*} является точно рассчитанным или измеренным ($\mu_{e*} = RT_*\rho_*/p_{e*}$) значением μ при некоторых характерных значениях $T = T_*$ и $\rho = \rho_*$. Тогда, полагая нижний предел интегрирования в (21) равным T_* , получим

$$\varphi_0 \equiv \varphi_* = \rho_*/\psi(1/\mu_{e*}),$$

$$\psi_e \equiv \frac{\rho}{\rho_*} \psi\left(\frac{1}{\mu_{e*}}\right) \exp\left[-\frac{1}{R} \int_{T_*}^T \left(\frac{\partial U}{\partial(1/\mu)}\right)_T \frac{dT}{T^2}\right]. \quad (23)$$

Равновесная скорость звука определяется соотношением

$$c_e^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{S_e} = \gamma_e \frac{p}{\rho},$$

где γ — показатель адиабаты. После несложных, но громоздких выкладок получим

$$c_{v,f} = \frac{\partial U}{\partial T}, \quad c_{v,e} = c_{v,f} + \frac{R\Lambda V^2}{\mu},$$

$$c_{p,f} = c_{v,f} + \frac{R}{\mu}, \quad c_{p,e} = c_{p,f} + \frac{R\Lambda V}{\mu},$$

$$\gamma_e = 1 - \Lambda + (1 + \Lambda V)^2 R/\mu c_{v,e},$$

где

$$\Lambda = -\mu\psi / \frac{d\psi}{d(1/\mu)}, \quad V = \frac{1}{RT} \frac{\partial U}{\partial(1/\mu)},$$

c_p и c_v — теплоемкости при постоянном давлении и объеме, индекс f соответствует замороженному состоянию смеси. Видно, что $c_{p,e} - c_{v,e} \neq R/\mu_e$, $c_{p,e}/c_{v,e} \neq \gamma_e$.

МОДЕЛЬ

При построении моделей желательно выбирать вид U , позволяющий аналитически проводить необходимые интегрирования.

Приведем пример такого описания, обладающего, как это будет показано ниже, достаточной для практического использования точностью. Предполагается, что молекулы смеси состоят из атомов O, H, C, N, Z_i , где Z_i — символы инертных газов, а основными продуктами реакций являются H, H₂, O, O₂, OH, H₂O, CO, CO₂, N₂ и Z_i . Содержание в смеси других сложных веществ в рассматриваемом диапазоне температур незначительно из-за их низкой энергии диссоциации, а оксид углерода и азот, наоборот, можно считать недиссоциирующими. Состояние смеси (обозначено индексом #), при котором ее молекулярная масса максимальна ($\mu = \mu_{\max}$), называется предельно рекомбинированным ($\# = \max$), а при $\mu = \min$ — предельно диссоциированным ($\# = \min$). Последнее следует отличать от атомарного ($\mu = \mu_a$, $\# = a$) [1]. Пусть $r_{B,\#}$ — мольная доля вещества B в #-состоянии смеси, μ_B — мольная масса этого вещества.

По определению

$$\begin{aligned} \mu_a &= \mu_O r_{O,a} + \mu_H r_{H,a} + \\ &+ \mu_C r_{C,a} + \mu_N r_{N,a} + \sum \mu_{Z_i} r_{Z_i,a}. \end{aligned}$$

Из уравнений атомарного баланса

$$r_O + 2r_{O_2} + r_{OH} + r_{H_2O} + r_{CO} + 2r_{CO_2} = \frac{\mu}{\mu_a} r_{O,a},$$

$$r_{\text{H}} + 2r_{\text{H}_2} + r_{\text{OH}} + 2r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu}{\mu_a} r_{\text{H},a},$$

$$r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} = \frac{\mu}{\mu_a} r_{\text{C},a},$$

$$2r_{\text{N}_2} = \frac{\mu}{\mu_a} r_{\text{N},a}, \quad r_{\text{Z}_i} = \frac{\mu}{\mu_a} r_{\text{Z}_i,a}$$

и нормировки относительных концентраций

$$r_{\text{O}} + r_{\text{H}} + r_{\text{O}_2} + r_{\text{H}_2} + r_{\text{OH}} + r_{\text{H}_2\text{O}} + r_{\text{CO}} + r_{\text{CO}_2} + r_{\text{N}_2} + \sum r_{\text{Z}_i} = 1$$

легко получить

$$\mu_{\min} = \mu_a / (1 - r_{\text{C},a} - r_{\text{N},a}/2),$$

$$\mu_{\max} = \mu_a / [1 - r_{\text{N},a}/2 - r_{\text{O},a} - r_{\text{H},a}/2 + \max(0, r_{\text{O},a}/2 - r_{\text{H},a}/4 - r_{\text{C},a})],$$

$$r_{\text{H}_2,\min} = r_{\text{OH},\min} = r_{\text{O}_2,\min} = r_{\text{H}_2\text{O},\min} = r_{\text{CO}_2,\min} = 0,$$

$$r_{\text{O},\max} = r_{\text{H},\max} = r_{\text{OH},\max} = 0,$$

$$r_{\text{N}_2,\#} = \frac{\mu_{\#}}{\mu_a} \frac{r_{\text{N},a}}{2}, \quad r_{\text{Z}_i,\#} = \frac{\mu_{\#}}{\mu_a} r_{\text{Z}_i,a},$$

$$r_{\text{O},\min} = \frac{\mu_{\min}}{\mu_a} (r_{\text{O},a} - r_{\text{C},a}),$$

$$r_{\text{H},\min} = \frac{\mu_{\min}}{\mu_a} r_{\text{H},a},$$

$$r_{\text{CO},\min} = \frac{\mu_{\min}}{\mu_a} r_{\text{C},a};$$

при $r_{\text{O},a} \geq 2r_{\text{C},a} + r_{\text{H},a}/2$

$$r_{\text{CO},\max} = r_{\text{H}_2,\max} = 0,$$

$$r_{\text{O}_2,\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} \frac{r_{\text{O},a} - 2r_{\text{C},a} - r_{\text{H},a}/2}{2},$$

$$r_{\text{CO}_2,\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} r_{\text{C},a}, \quad r_{\text{H}_2\text{O},\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} \frac{r_{\text{H},a}}{2}.$$

При $r_{\text{C},a} < r_{\text{O},a} < 2r_{\text{C},a} + r_{\text{H},a}/2$ из-за недостатка кислорода CO_2 и H_2O конкурируют, и

для определения их концентраций необходимо дополнительное условие. На нижнем пределе высоких температур, который принят равным 1500 К, вследствие равновесности реакций обмена $r_{\text{CO}_2} r_{\text{H}_2} = 2,44 r_{\text{H}_2\text{O}} r_{\text{CO}}$. Тогда

$$r_{\text{CO},\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} \times \left(\sqrt{b^2 + 0,7r_{\text{C},a}(2r_{\text{C},a} - r_{\text{O},a} + r_{\text{H},a}/2) - b} \right),$$

где $b = 0,5r_{\text{O},a} - 0,65r_{\text{C},a} + 0,175r_{\text{H},a}$,

$$r_{\text{CO}_2,\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} r_{\text{C},a} - r_{\text{CO},\max},$$

$$r_{\text{H}_2\text{O},\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} (r_{\text{O},a} - 2r_{\text{C},a}) + r_{\text{CO},\max},$$

$$r_{\text{H}_2,\max} = \frac{\mu_{\max}}{\mu_a} \left(\frac{r_{\text{H},a}}{2} + 2r_{\text{C},a} - r_{\text{O},a} \right) - r_{\text{CO},\max}.$$

Введем понятие степени рекомбинированности смеси:

$$\varkappa = \frac{1/\mu_{\min} - 1/\mu}{1/\mu_{\min} - 1/\mu_{\max}} \quad (0 \leq \varkappa \leq 1);$$

обобщенных относительных концентраций рекомбинированных (способных диссоциировать) веществ:

$$r_r = r_{r,\max} \frac{\mu}{\mu_{\max}} \varkappa,$$

$$r_{r,\max} = 1 - r_{\text{CO},\max} - r_{\text{N}_2,\max} - \sum_i r_{\text{Z}_i,\max};$$

диссоциированных (способных рекомбинировать) веществ:

$$r_d = r_{d,\min} \frac{\mu}{\mu_{\min}} (1 - \varkappa)^{1+n},$$

$$r_{d,\min} = 1 - r_{\text{N}_2,\min} - \sum_i r_{\text{Z}_i,\min},$$

где n — подгоночный коэффициент. В частности, для простой смеси, не содержащей кислорода и углеродных соединений, $n = 0$, $r_r \equiv r_{\text{H}_2}$, $r_d \equiv r_{\text{H}}$.

Предлагаемое уравнение кинетики имеет вид

$$\frac{d \ln \mu}{dt} = \tilde{\Omega}_+ \left(1 - \frac{\psi}{\psi_e} \right),$$

где

$$\tilde{\Omega}_+ = k \frac{\varkappa^n}{T} \frac{\rho^2}{\mu^2} r_d^2 \tilde{M},$$

$$\psi \equiv \varkappa(1 - \varkappa)^{-2(1+n)} \sim \mu r_r / r_d^2,$$

$$\tilde{M} = M_{\min} + (M_{\max} - M_{\min}) \varkappa^5,$$

$$M_{\#} = \sum_m \bar{M}_{Bm} r_{Bm, \#},$$

k — константа скорости рекомбинации. Рекомендуемые значения эффективности третьих тел по отношению к водороду следующие:

H ₂	H ₂ O	CO ₂	O ₂	OH	CO	H	O	N ₂	Z _i
1	6,5	1,5	0,4	0	0,75	1	2,15	0,4	0,35

Их выбор основан на рекомендациях [5], анализе данных по кислородным реакциям [6] или, при отсутствии данных, на аналогиях.

Легко проверить, что условие (20) всегда выполняется.

Предлагаемое калорическое уравнение состояния основывается на оценках среднего количества возбужденных степеней свободы молекул в предельных состояниях, аналогии с описанием возбуждения колебательных степеней свободы двухатомных молекул и необходимости линейности зависимости $U(1/\mu)$:

$$U = \left(\frac{1}{\mu_a} + \frac{1}{2\mu} + \beta \left(\frac{1}{\mu_a} - \frac{1}{\mu} \right) \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right) RT + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\min}} \right).$$

Здесь E — средняя энергия диссоциации молекул, θ — эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул. За начало отсчета принято предельно диссоциированное состояние при $T = 0$; $\beta = \mu_{\max}/\mu_{\min}$.

Величину E можно рассчитать по изменению потенциальной химической энергии при переходе смеси из предельно рекомбинированного в предельно диссоциированное состояние при $T = 0$:

$$E = [(59,4064r_{O_2, \max} + 51,9996r_{H_2, \max} + 110,4614r_{H_2O, \max} + 63,3242r_{CO_2, \max}) / (\mu_{\max}/\mu_{\min} - 1)] R \cdot 10^3 \text{ К.}$$

Здесь числовые множители — энергии диссоциации веществ до предельно диссоциированного состояния при $T = 0$. Величину θ нетрудно получить, решая алгебраическое уравнение

$$U(T_*, \mu_{e*}) = U_*.$$

Теперь все характеризующие U константы определены. Из (23) легко получить

$$\psi_e(T, \rho) \equiv \frac{\rho}{\rho_*} \varkappa_*(1 - \varkappa_*)^{-2(1+n)} \times \frac{T^{-0,5}(1 - e^{-\theta/T})^{-\beta} e^{E/RT}}{T_*^{-0,5}(1 - e^{-\theta/T_*})^{-\beta} e^{E/RT_*}},$$

где $\varkappa_* = \varkappa(\mu_{e*})$.

Пусть (T_{**}, ρ_*) — вторая точка, для которой известна молекулярная масса μ_{e**} . Из уравнения

$$\psi(\mu_{e**}) = \psi_e(T_{**}, \rho_*)$$

найдем

$$n = \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\varkappa_* T_{**}^{-0,5} (1 - e^{-\theta/T_{**}})^{-\beta} e^{E/RT_{**}}}{\varkappa_{**} T_*^{-0,5} (1 - e^{-\theta/T_*})^{-\beta} e^{E/RT_*}} / \left/ \ln \frac{1 - \varkappa_{**}}{1 - \varkappa_*} - 1 \right. \right).$$

На этом этапе определены все константы, необходимые для расчетов равновесных состояний.

В состоянии равновесия при заданных значениях T и ρ , решая алгебраическое уравнение $\psi = \psi_e$, можно найти μ_e и затем определить

$$\Lambda = \left[\left(\frac{\mu_e}{\mu_{\min}} - 1 \right)^{-1} + 2(1+n) \left(1 - \frac{\mu_e}{\mu_{\max}} \right)^{-1} \right]^{-1},$$

$$V = \frac{1}{2} - \beta \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} + \frac{E}{RT}.$$

Из (19), (22) следует

$$S = S_0 - \frac{R}{\mu} \ln \frac{\rho}{\rho_*} + \frac{R}{\mu} \ln \frac{\psi}{\psi_*} + (1+2n) \frac{R}{\mu} + \frac{2(1+n)R}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{\mu_{\max}}{\mu} - 1 \right) - \frac{R}{\mu_{\min}} \ln \left(1 - \frac{\mu_{\min}}{\mu} \right) + \frac{E}{\mu T_*} + \left(\frac{1}{\mu_a} + \frac{1}{2\mu} \right) R \left(1 + \ln \frac{T}{T_*} \right) + \beta \left(\frac{1}{\mu_a} - \frac{1}{\mu} \right) \times R \left[\frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) - \ln(1 - e^{-\theta/T_*}) \right],$$

Параметры смеси	2H ₂ + O ₂	2H ₂ + O ₂ + 4N ₂	C ₂ H ₂ + 2,5O ₂	C ₂ H ₂ + 2,5O ₂ + 10N ₂	C ₂ H ₂ + 1,1O ₂
	I	II	III	IV	V
μ_a , г/МОЛЬ	6,0053	10,5783	11,7820	13,3172	9,8771
μ_{\min} , г/МОЛЬ	6,0053	14,8086	15,1483	22,7175	14,5805
μ_{\max} , г/МОЛЬ	18,0160	24,6827	35,3460	29,7075	20,4127
ρ_* , кг/м ³	0,3018	0,5548	0,6714	0,7538	0,5006
E/R , К	55230,6	55230,6	59277,4	59277,4	53743,2
θ , К	7606,7	4652,8	5099,0	3065,3	4691,5
n	0,1364	0,1409	0,5342	0,6272	-0,0267
\varkappa_*	0,6263	0,5128	0,4798	0,3433	0,5447
M_{\min}	1,3833	0,9900	1,4214	0,8206	0,9357
M_{\max}	6,5	2,4333	3,1667	1,0385	0,9395
k , 10 ¹⁸ (К·см ⁶)/(с·моль ²)	1,51	1,58	1,04	1,36	0,78

$$S_e = S_{0,e} + \frac{U_e - U_0}{T} + \frac{R}{\mu_a} [\ln T - \beta \ln(1 - e^{-\theta/T})] + 7,1 \cdot 10^{13 \pm 0,5} e^{2285K/T} r_{\text{O}} r_{\text{CO}} \bar{M}.$$

$$+ (1 + 2n) \frac{R}{\mu_e} + \frac{2(1+n)R}{\mu_{\max}} \ln \left(\frac{\mu_{\max}}{\mu_e} - 1 \right) - \frac{R}{\mu_{\min}} \ln \left(1 - \frac{\mu_{\min}}{\mu_e} \right).$$

Здесь все аддитивные постоянные в силу произвольности η_0 заменены на S_0 . Последняя формула получена из предыдущей путем исключения плотности.

Обозначим через $\Omega_{+e}(T, \rho)$ рассчитанную с помощью детальной кинетики скорость рекомбинации для полностью химически равновесной смеси при некоторых заданных значениях T и ρ , а через $\tilde{\Omega}_{+e}$ — соответствующую модельную величину. Приравнявая эти величины в некоторой точке (T_{***}, ρ_*), можно найти k . Модель построена.

Для определения констант и проверки точности модели проводились точные расчеты полностью равновесных состояний с использованием данных о константах равновесия и энтальпиях [7] (с учетом NO) и скоростей рекомбинации с использованием детальной кинетики, основанной на рекомендациях [5], с применением приведенных выше значений эффективности третьих тел:

$$\Omega_{+} = (\rho^2/\mu^2)(2,9 \cdot 10^{17 \pm 0,3}/T r_{\text{O}}^2 + 9,7 \cdot 10^{16 \pm 0,3}/T^{0,6} r_{\text{H}}^2 + 2,2 \cdot 10^{22 \pm 0,2}/T^2 r_{\text{H}} r_{\text{OH}} +$$

Опорными выбраны параметры: температура $T_* = 4200$ К, при которой существенно развита диссоциация; температура $T_{**} = 2800$ К, при которой процессы диссоциации только начинают проявляться; $T_{***} = T_{**}$, так как для более высоких температур данные о константах скоростей последних двух реакций отсутствуют и точность экстраполяции неизвестна; $\rho_* = p \sqrt{\mu_{\min} \mu_{\max}}/RT_*$, где $p = 10$ атм. В таблице приведены рассчитанные значения модельных кинетических констант для ряда существенно отличающихся по свойствам смесей.

Отметим, что при $T < 2000$ К величины μ_e и μ_{\max} почти совпадают. Во избежание осложнений при вычислениях рекомендуем в качестве переменной вместо μ использовать величину $\ln(1 - \varkappa)$ и описывать $(1 - \varkappa)$ с двойной точностью.

Для иллюстрации точности модели при такой привязке на рис. 1–4 приведены модельные (сплошные линии) и точные (штриховые линии) зависимости $U_e(T)$ и $\mu_e(T)$, а также $\bar{M}_e(T)$, $\tilde{M}_e(T)$, $\Omega_{+e}(T)$ и $\tilde{\Omega}_{+e}(T)$ при постоянных давлениях для указанных в таблице составов. (Номера смесей указаны римскими цифрами.) Для наглядности энергии отсчитаны от уровней предельно рекомбинированных состояний. Для Ω_{+e} приведены зависимости для максимально и минимально возможных значений кинетических констант. Видно,

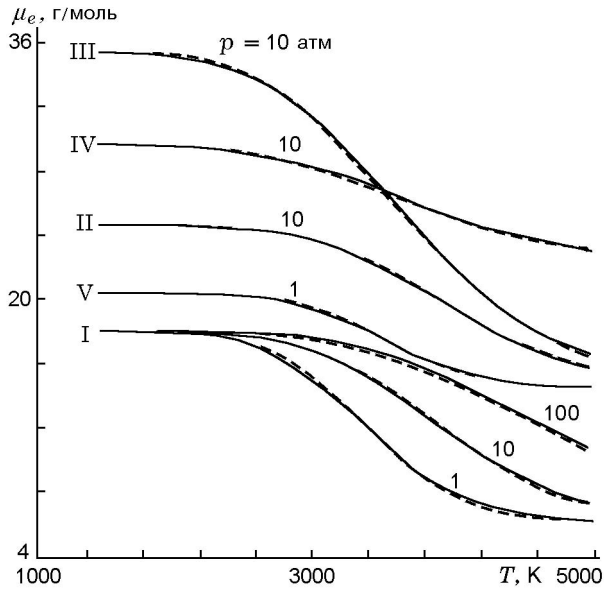


Рис. 1

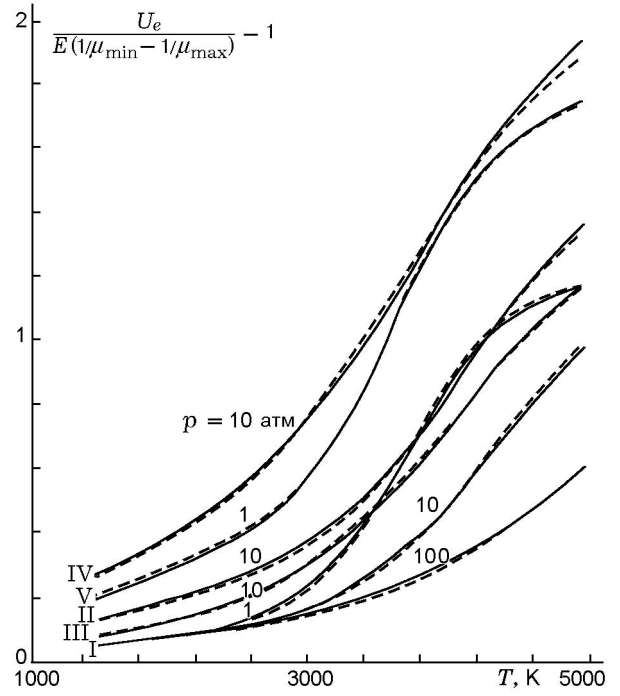


Рис. 2

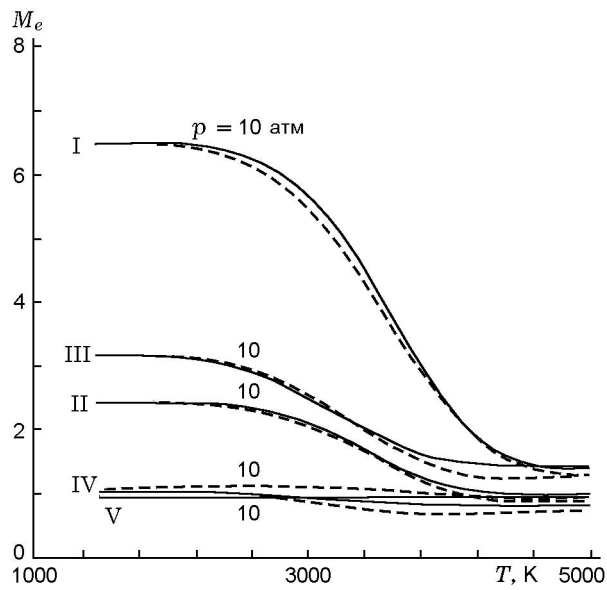


Рис. 3

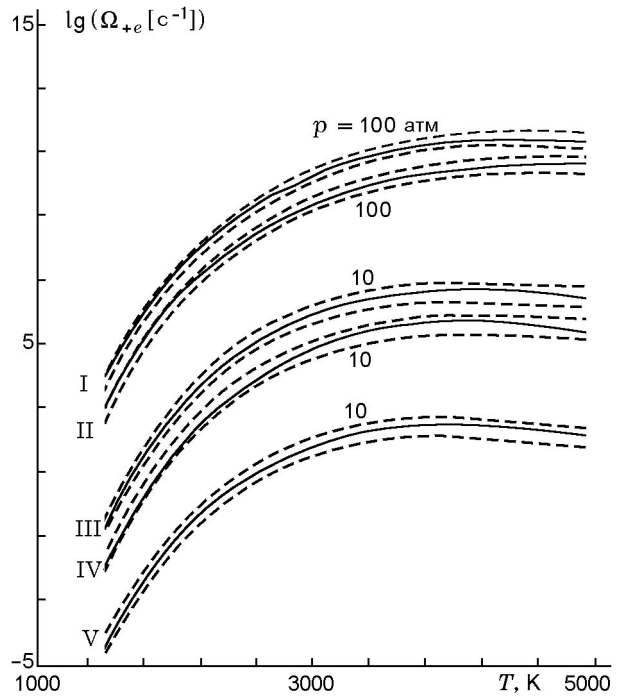


Рис. 4

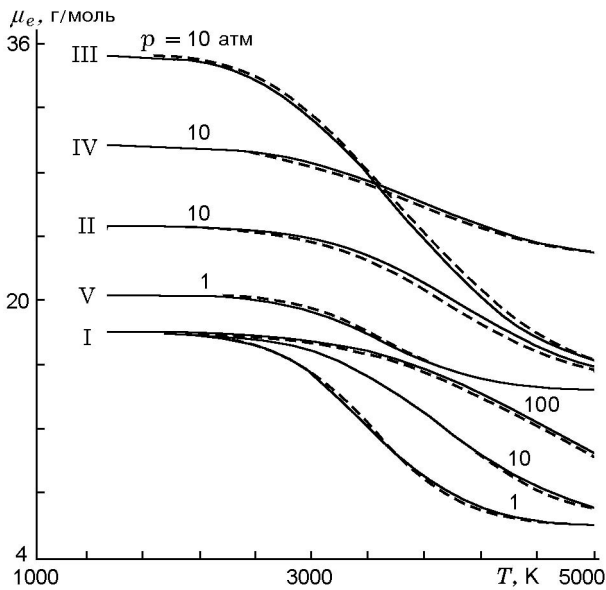


Рис. 5

что результаты модельных и точных расчетов почти не отличаются.

Таким образом, предлагаемая модель применима для описания изменения входящих в уравнения газовой динамики макропараметров широкого круга химически реагирующих смесей при высоких температурах после истечения периода индукции и по точности практически не уступает расчетам с детальной кинетикой.

При переменном атомарном составе применение описанной модельной кинетики в «чистом» виде не имеет смысла, так как для определения некоторых кинетических констант необходимы точные равновесные расчеты и проводить их следует на каждом шаге по времени. Выходом из положения является использование некоторых приближенных значений. Точность расчетов при этом уменьшится, но не очень значительно. Так, например, если проварьировать по μ_* модельные калорическое уравнение состояния и уравнение равновесия при постоянных значениях U и ρ , то получим

$$\delta \ln T \approx \frac{RT}{E} \delta \ln(\kappa_*(1 - \kappa_*)^{-2(1+n)}),$$

где $RT/E < 0,1$. Рис. 5 и 6 иллюстрируют соответствие точных и модельных расчетов при $\mu_* = \sqrt{\mu_{\min}\mu_{\max}}$, $T_* [\text{K}] = 4200 - 500r_{\text{CO}_2, \max} / (1 - r_{\text{N}_2, \max} - \sum_i r_{Z_i, \max})$, $\rho_* = p\mu_*/RT_*$ ($p = 10$ атм), $n = (0,14r_{\text{H}_2\text{O}, \max} + 0,8r_{\text{CO}_2, \max}) / (1 - r_{\text{N}_2, \max} - \sum_i r_{Z_i, \max})$, $\theta [\text{K}] =$

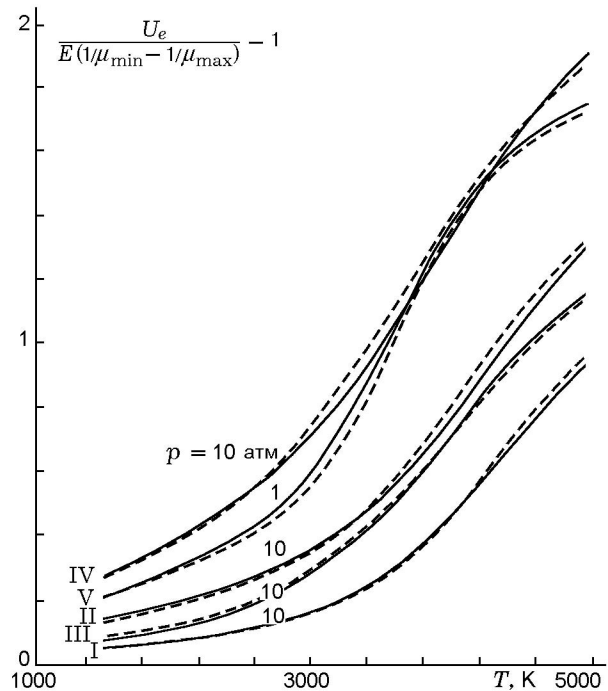


Рис. 6

$2500\mu_{\max}/\mu_{\min}$. Видно, что погрешности расчетов составляют единицы процентов, что связано с большим демпфирующим действием диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 73–76.
2. Николаев Ю. А., Фомин П. А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 1. С. 66–72.
3. Николаев Ю. А., Зак Д. В. Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 4. С. 87–90.
4. Strehlow R. A., Maurer R. E., Rajan S. Transverse waves in detonation. I. Spacings in the hydrogen — oxygen system // AIAA Journal. 1969. V. 7, N 2. P. 323–328.
5. Химия горения / Под ред. У. Гардинера, мл. М.: Мир, 1988.
6. Щетинков Е. С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2.

Поступила в редакцию 8/IV 1999 г.