

## ПРИБЛИЖЕННАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

УДК 541.121+534.222.2

Е. С. Прохоров

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

*Получены приближенные уравнения, описывающие с высокой точностью изменение молярной массы и удельной внутренней энергии, в том числе ее термодинамической и химической частей, при сдвиге химического равновесия газообразных продуктов сгорания углеводородов. Приближенная модель позволяет рассчитывать параметры детонации в точке Чепмена — Жуге с погрешностью до 1%.*

В приближенных моделях по сравнению с точными обычно используются дополнительные физические предположения, которые позволяют «отсеять» второстепенные детали изучаемого явления и упростить вид системы решаемых уравнений. Поэтому приближенные модели повышают наглядность получаемых результатов, облегчают теоретический анализ, существенно сокращают время счета на компьютере. Если к тому же они обладают и высокой точностью, что дает возможность не только качественно, но и количественно описывать явление, то ценность таких моделей возрастает.

В данной работе удалось в несколько раз повысить точность приближенной модели для описания равновесных течений реагирующих газов [1–4], которая является частным случаем модели кинетики при предположении о мгновенной химической реакции. Здесь приближенная модель равновесия рассмотрена с более общей точки зрения, без привязки к конкретному виду уравнений кинетики. Показана возможность ее использования для расчета параметров детонации взрывчатых смесей, приготовленных на основе углеводородных топлив.

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРИБЛИЖЕННОЙ МОДЕЛИ РАВНОВЕСИЯ

Предполагается, что при квазиравновесном протекании химической реакции можно выразить удельную (на единицу массы) внутреннюю энергию  $U$  и молярную массу  $\mu$  реагирующей газовой смеси через температуру  $T$  и давление  $p$ . Отсюда при использовании уравнения состояния идеального газа

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

( $R$  — газовая постоянная) следует, что удельную внутреннюю энергию можно представить в виде

$$U = U(T, \mu). \quad (2)$$

Кроме того, между  $\mu$ , характеризующей химический состав смеси,  $T$  и плотностью  $\rho$  существует связь — уравнение сдвига равновесия  $\mu = \mu(T, \rho)$ . С учетом второго начала термодинамики это уравнение должно быть согласовано с выражением (2). Поэтому для принятых предположений (независимо от кинетики химической реакции) уравнение сдвига равновесия имеет следующий вид [4]:

$$\rho f(\mu) \exp \left[ - \int \left( - \frac{\partial U}{\partial(1/\mu)} \right)_T \frac{dT}{RT^2} \right] = K = \text{const}, \quad (3)$$

где  $f(\mu)$  — некоторая функция  $\mu$ . Соотношения (1)–(3) позволяют замкнуть систему уравнений газовой динамики. При этом нет необходимости при вычислительном итерационном процессе каждый раз дополнительно решать (как при точной постановке задачи [5, 6]) расширенную систему уравнений, включающую формулы химического равновесия, термохимические соотношения и формулы атомарного баланса для всех возможных компонентов продуктов реакции. Эта система уравнений решается только для определения константы реагирующей смеси  $K$  (с помощью (3)), если она заранее неизвестна. Из вышеизложенного ясно, что погрешность расчетов по данной модели относительно точных [5, 6] прежде всего зависит от того, насколько хорошо подобраны аппроксимационные формулы для  $U(T, \mu)$  и  $f(\mu)$ , которые должны обладать универсальностью, т. е. быть пригодными для достаточно широкого спектра реагирующих смесей.

### АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ

Согласно последним результатам [4], приближенная модель равновесия базируется на следующих уравнениях:

$$U = U_{th} + U_{ch}, \quad U_{th} = \left[ \frac{\alpha}{2} \left( \frac{\mu}{\mu^a} + 1 \right) + \alpha \left( \frac{\mu}{\mu^a} - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu}, \quad (4)$$

$$U_{ch} = \bar{E} \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu^r} \right), \quad (5)$$

$$\rho f(\mu) T^{-\alpha/2} [1 - \exp(-\theta/T)]^{-\alpha} \exp(\bar{E}/RT) = K, \quad (6)$$

$$f(\mu) = \frac{(1 - \mu/\mu^r)^{2\beta}}{\mu(\mu/\mu^d - 1)^2}, \quad (7)$$

где  $\alpha = 1,5$ ,  $\theta = 4000$  К,  $\beta = 1$ ;  $U_{th}$  и  $U_{ch}$  — термодинамическая и химическая составляющие  $U$  соответственно;  $\theta$  — эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы молекул;  $\bar{E}$  — средняя энергия диссоциации продуктов реакции; отношение  $\mu/\mu^a$  определяет среднее число атомов в молекуле; индексы  $a$ ,  $d$ ,  $r$  обозначают атомарное, предельно диссоциированное и предельно рекомбинированное состояния газовой смеси соответственно;  $\mu^r$  определяется началом отсчета энергии. Различие между  $\mu^a$  и  $\mu^d$  обусловлено тем, что при не очень высоких температурах (до 5000 К), характерных для процессов горения и детонации, такие вещества, как  $N_2$  и  $CO$ , практически не диссоциируют на атомы. Поэтому в [3] рекомендуется внутреннюю химическую энергию продуктов реакции отсчитывать от предельно диссоциированного состояния, тогда в выражении для  $U_{ch}$  следует полагать  $\mu^r = \mu^d$ . Величины  $\mu^a$ ,  $\mu^d$ ,  $\mu^r$ ,  $\bar{E}$  определяются однозначно по атомарному составу смеси [2, 3].

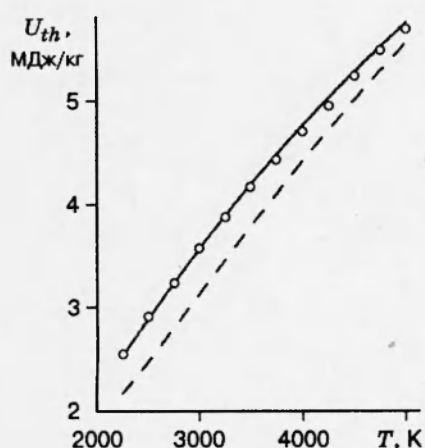


Рис. 1

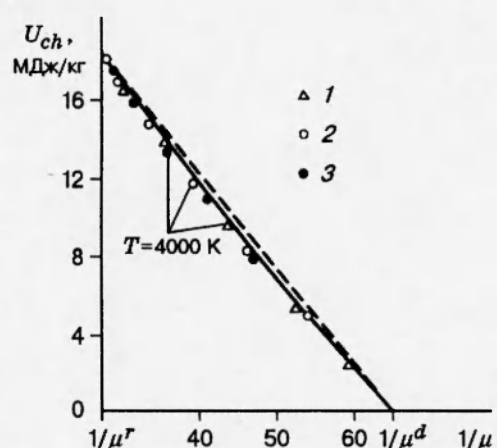


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $U_{th}(T)$  при  $p = 30$  атм:

линии — приближенный расчет (штриховая по формуле (4), сплошная — (13)); точки — точные расчетные значения

Рис. 2. Зависимость  $U_{ch}(1/\mu)$ :

линии — приближенный расчет (штриховая по формуле (5), сплошная — (14)); точки — точные расчетные значения. Разность температур между соседними точками одинакового обозначения составляет 500 К;  $p$ , атм: 1 — 10, 2 — 30, 3 — 100

Уравнения (4)–(7) получены для водородокислородных смесей с инертными добавками. Однако допускается применение модели и для других смесей, в том числе и для продуктов сгорания углеводородов, компоненты которых состоят не более чем из трехатомных молекул [1].

Для проверки последнего утверждения проведены расчеты детонации Чепмена — Жуге с использованием рассматриваемой модели для ряда взрывчатых смесей (методика расчетов описана ниже). Установлено, что модель имеет максимальную точность ( $\sim 2\%$ ) для смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , для которой она и была получена. В других случаях погрешность больше. Например, для смеси  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$  при  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 298,15$  К (здесь и ниже индекс 0 обозначает начальное состояние взрывчатой смеси) получены следующие значения параметров детонации Чепмена — Жуге:  $p = 36,12$  атм (+6,8%),  $\mu = 22,53$  г/моль (−3,3%),  $T = 4339$  К (+2,9%), равновесная скорость звука  $c = 1357$  м/с (+3,1%), скорость газа  $u = 1148$  м/с (+3,6%), скорость фронта  $D = 2504$  м/с (+3,3%) (в скобках указано отклонение от точного решения [7]). Ошибка расчета  $U$  в точке Чепмена — Жуге составляет 13,6%.

Анализ показал, что такой уровень погрешности модели обусловлен несколькими причинами.

1. В (4) не достаточно корректно определяется возможное число степеней свободы двухатомных молекул ( $\mu/\mu^a = 2$ ). Поэтому для  $U_{th}$  выбрана нереальная величина  $\theta = 4000$  К, поскольку она превышает значения характерных температур  $\theta_s$  возбуждения колебательных степеней свободы двух- и трехатомных молекул, входящих в состав продуктов реакции (индекс  $s$  обозначает химический символ индивидуального вещества). Например,  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} \simeq 3500$  К,  $\theta_{\text{CO}_2} \simeq 1500$  К,  $\theta_{\text{H}_2} \simeq 3000$  К,  $\theta_{\text{O}_2} \simeq 1500$  К,  $\theta_{\text{OH}} \simeq 3000$  К,

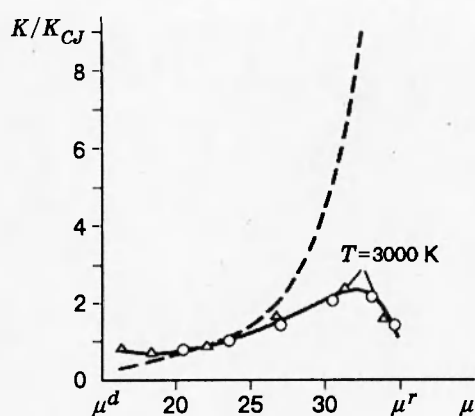


Рис. 3

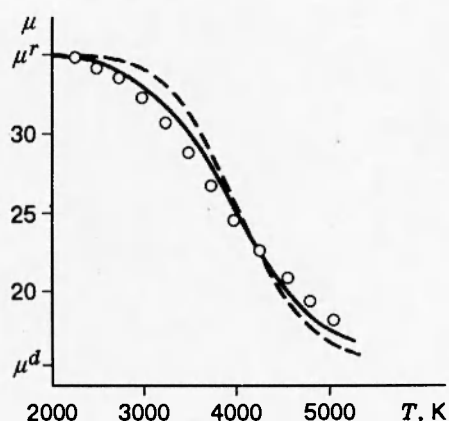


Рис. 4

Рис. 3. Результаты расчетов  $K/K_{CJ}$  при фиксированном давлении ( $p = 30$  атм): штриховая линия — расчет по формуле (6), сплошная линия и точки — (15); разность температур между соседними точками одинакового обозначения составляет 500 К (обозначения точек см. на рис. 2)

Рис. 4. Зависимость  $\mu(T)$  при  $p = 30$  атм:

линии — приближенный расчет при  $K = K_{CJ}$  (штриховая — по формуле (6), сплошная — (15)); точки — точные расчетные значения

$\theta_{N_2} \simeq 3000$  К,  $\theta_{CO} \simeq 3000$  К ( $\theta_s$  при аппроксимации термодинамических данных [8] в диапазоне  $T = 200 \div 5000$  К оценивается зависимостью, аналогичной (4)). Точность формулы (4) порядка одной степени свободы ( $\pm RT/(2\mu)$ ), т. е.  $\sim 10\%$  (рис. 1; на всех рисунках представлены расчетные данные для продуктов сгорания смеси  $C_2H_2 + 2,5O_2$  в равновесном состоянии).

2. Приближенная модель равновесия не учитывает такого закономерного факта (например, см. [9]): при переходе от предельно рекомбинированного состояния ( $r$ -состояния) к предельно диссоциированному ( $d$ -состоянию) вначале происходит диссоциация трехатомных молекул на двухатомные:  $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$ ,  $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$  (либо  $2H_2O \rightarrow 2OH + H_2$ ). Вблизи  $d$ -состояния трехатомных молекул в реагирующей смеси уже нет, поэтому могут диссоциировать только двухатомные молекулы:  $OH \rightarrow O + H$ ,  $H_2 \rightarrow 2H$ ,  $O_2 \rightarrow 2O$ . Эффективная энергия диссоциации  $E = dU_{ch}/d(1/\mu)$  продуктов сгорания углеводородов вблизи  $r$ -состояния ( $E = E^r$ ) отличается от аналогичной величины вблизи  $d$ -состояния ( $E = E^d$ ). Причем  $E^r$  и  $E^d$  соответственно характеризуют средние энергии диссоциации трех- и двухатомных молекул ( $\bar{E} \simeq (E^r + E^d)/2$ ). В зависимости от состава смеси  $E^r/E^d \simeq 1,1 \div 1,3$ . Поэтому при аппроксимации зависимости  $U_{ch}(1/\mu)$  прямой линией погрешность в области детонационных температур может достигать 6–8% (рис. 2). Данные рассуждения справедливы, если  $U_{ch}$  считать функцией одной переменной  $\mu$ , которая, в свою очередь, зависит от состава реагирующей смеси. При анализе точных равновесных расчетов явных нарушений этого условия не обнаружено. Расчетные данные при сдвиге химического равновесия группируются (с точностью до 0,5%) вдоль единой кривой (см. рис. 2). Здесь уместно отметить более слабую зависимость  $\mu$  от давления по сравнению с зависимостью  $\mu(T)$ . Чтобы скомпенсировать отклонение  $\mu$  от первоначального значения при изменении температуры всего на 10%, необходимо изменить давление более чем

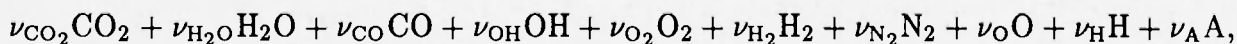
в 3 раза.

3. Слабое место модели — определение константы  $K$  для заданного атомарного состава смеси, поскольку для ее оценки необходимо использовать результаты точных равновесных расчетов. Любой паре конкретных значений  $p_*$  и  $T_*$  (точке «привязки») в состоянии равновесия соответствует определенное значение  $\mu_*$ , а с учетом (6) — и  $K_* = K(\mu_*, p_*, T_*)$ . Из-за недостаточно хорошей аппроксимации  $U_{th}$ ,  $U_{ch}$  и  $f(\mu)$  значение  $K_*$  вблизи  $r$ -состояния может на порядок отличаться от  $K_*$ , определенного вблизи  $d$ -состояния (рис. 3, где  $K$  обезразмерена на  $K_{CJ}$  — значение  $K_*$ , определенное в точке Чепмена — Жуге). В результате приемлемая (до 1%) погрешность расчета  $\mu$  по (6) возможна лишь в узком диапазоне  $p$  и  $T$  относительно точки «привязки». Вне этого диапазона погрешность может достигать 10% (рис. 4). На возникший естественный вопрос: какое значение  $K_*$  использовать для приближенных расчетов, т. е. что выбрать в качестве точки «привязки», ответа в [1–4] нет.

Отмеченные недостатки можно устранить и тем самым повысить точность приближенной модели равновесия.

### УТОЧНЕНИЕ МОДЕЛИ

Атомарный состав реагирующей смеси будем характеризовать относительной концентрацией атомов кислорода  $n_O$ , углерода  $n_C$  ( $n_C \leq n_O$ ), водорода  $n_H$ , азота  $n_N$  и любых других одноатомных инертных веществ  $A$  —  $n_A$  ( $\sum_{s1} n_{s1} = 1$ ,  $\mu^r = \sum_{s1} n_{s1} \mu_{s1}$ , где индекс 1 подчеркивает, что вещество  $s$  одноатомное:  $s1 = \{O, C, H, N, A\}$ ). Полагаем, что продукты реакции могут иметь только следующий равновесный состав (доля остальных веществ незначительна):



где  $\nu_s$  — мольная доля вещества  $s$  ( $\sum_s \nu_s = 1$ ,  $\mu = \sum_s \nu_s \mu_s$ ). Тогда с учетом [2, 3] имеем для  $d$ -состояния:

$$\begin{aligned} \nu_{CO_2}^d = \nu_{H_2O}^d = \nu_{O_2}^d = \nu_{OH}^d = \nu_{H_2}^d = 0, \quad \nu_{CO}^d = n_C/n^d, \quad \nu_{N_2}^d = n_N/(2n^d), \quad \nu_O^d = (n_O - n_C)/n^d, \\ \nu_H^d = n_H/n^d, \quad \nu_A^d = n_A/n^d, \quad \mu^d = \mu^a/n^d, \quad n^d = n_O + n_H + n_N/2 + n_A, \quad U_{ch}^d = 0; \end{aligned}$$

для  $r$ -состояния, если  $n_O \geq 2n_C + n_H/2$  (избыток кислорода), то

$$\begin{aligned} \nu_{H_2}^r = \nu_{OH}^r = \nu_O^r = \nu_H^r = \nu_A^r = 0, \quad \nu_{CO_2}^r = n_C/n^r, \quad \nu_{H_2O}^r = n_H/(2n^r), \quad \nu_{N_2}^r = n_N/(2n^r), \\ \nu_{O_2}^r = (n_O/2 - n_C - n_H/4)/n^r, \quad \nu_A^r = n_A/n^r, \quad \mu^r = \mu^a/n^r, \end{aligned} \quad (8)$$

$$n^r = n_O/2 + n_H/4 + n_N/2 + n_A, \quad U_{ch}^r = -[\nu_{CO_2}^r (E_{CO_2} - E_{CO}) + \nu_{H_2O}^r E_{H_2O} + \nu_{O_2}^r E_{O_2}]/\mu^r.$$

Иначе

$$\begin{aligned} \nu_{O_2}^r = \nu_{OH}^r = \nu_O^r = \nu_H^r = \nu_A^r = 0, \quad \nu_{CO_2}^r = (n_C - x)/n^r, \quad \nu_{H_2O}^r = (n_O - 2n_C + x)/(2n^r), \\ \nu_{CO}^r = x/n^r, \quad \nu_{H_2}^r = (n_H/2 - n_O + 2n_C - x)/n^r, \quad \nu_{N_2}^r = n_N/(2n^r), \quad \nu_A^r = n_A/n^r, \end{aligned}$$

$$x = \begin{cases} 0 & \text{при } n_O \geq 2n_C, \\ 2n_C - n_O & \text{при } n_O < 2n_C, \end{cases}$$

$\mu^r = \mu^a/n^r$ ,  $n^r = n_C + n_H/2 + n_N/2 + n_A$ ,  $U_{ch}^r = -[\nu_{CO_2}^r(E_{CO_2} - E_{CO}) + \nu_{H_2O}^r E_{H_2O} + \nu_{H_2}^r E_{H_2}]/\mu^r$ ,

где  $E_s$  — энергия диссоциации вещества  $s$  на атомы. Здесь  $U_{ch}$  отсчитывается от  $d$ -состояния ( $CO$  и  $N_2$  считаются недиссоциирующими). В общем случае точное значение  $U_{ch}$  можно определить по формуле

$$U_{ch} = -\left(\sum_s \nu_s E_s\right)/\mu + n_C E_{CO}/\mu^a + n_N E_{N_2}/(2\mu^a).$$

Для справки приведем значения  $E_s$  для некоторых веществ [8]:  $E_{CO_2} = 1597,893$ ,  $E_{CO} = 1071,78$ ,  $E_{H_2O} = 917,764$ ,  $E_{O_2} = 493,566$ ,  $E_{H_2} = 432,068$ ,  $E_{OH} = 423,72$ ,  $E_{N_2} = 941,636$  кДж/моль.

Пусть в состоянии равновесия (при некоторых значениях  $p$  и  $T$ ) молярная масса смеси равна  $\mu$ , а мольные доли одно-, двух- и трехатомных молекул соответственно равны  $\nu_1 = \sum_{s1} \nu_{s1}$ ,  $\nu_2 = \sum_{s2} \nu_{s2}$  и  $\nu_3 = \sum_{s3} \nu_{s3}$ , причем

$$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 1. \quad (9)$$

Очевидно, что

$$\nu_1 + 2\nu_2 + 3\nu_3 = \frac{\mu}{\mu^a}. \quad (10)$$

На основе анализа зависимости числа степеней свободы молекул от температуры оценим для данного равновесного состояния величину термодинамической составляющей внутренней энергии

$$U_{th} = \left[ 3\nu_1 + \left( 5 + 2 \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right) \nu_2 + \left( 6 + 6 \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right) \nu_3 \right] \frac{RT}{2\mu}, \quad (11)$$

где  $\theta$  определяется через известные величины  $\nu_s^r$  и  $\theta_s$  (см. выше):

$$\theta = \frac{\sum_{s2} \nu_{s2}^r \theta_{s2} + \sum_{s3} \nu_{s3}^r \theta_{s3}}{\nu_2^r + \nu_3^r}. \quad (12)$$

С учетом (9) и (10) преобразуем выражение (11):

$$U_{th} = \left[ \frac{\mu}{\mu^a} + \frac{1 - \nu_3}{2} + \left( \frac{\mu}{\mu^a} + \nu_3 - 1 \right) \frac{\theta/T}{\exp(\theta/T) - 1} \right] \frac{RT}{\mu}. \quad (13)$$

Чтобы исключить  $\nu_3$  из (13), воспользуемся приближенной зависимостью (линейная аппроксимация)  $\nu_3 = \nu_3^r(\mu - \mu^d)/(\mu^r - \mu^d)$ . Действительно, в  $d$ -состоянии мольная доля трехатомных молекул равна нулю, а в  $r$ -состоянии она достигает своего максимального значения  $\nu_3^r$ , которое легко определяется по атомарному составу смеси с помощью (8). Полученная формула (13) значительно лучше описывает  $U_{th}$  (см. рис. 1), чем (4). Кроме того, она позволяет с точностью  $\sim 3\%$  рассчитывать  $U_{th}$  и для индивидуальных веществ (для этого достаточно представить, что смесь состоит из одного вещества  $s$ ).

Чтобы улучшить описание химической составляющей внутренней энергии, будем аппроксимировать  $U_{ch}$  квадратичной зависимостью от  $1/\mu$  (см. рис. 2):

$$U_{ch} = E^d \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu^d} \right) + e \left( \frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu^d} \right)^2, \quad (14)$$

где

$$E^d \simeq \begin{cases} (2\nu_{\text{H}}^d E_{\text{OH}} + (\nu_{\text{O}}^d - \nu_{\text{H}}^d) E_{\text{O}_2}) / (\nu_{\text{H}}^d + \nu_{\text{O}}^d) & \text{при } \nu_{\text{O}}^d \geq \nu_{\text{H}}^d, \\ (2\nu_{\text{O}}^d E_{\text{OH}} + (\nu_{\text{H}}^d - \nu_{\text{O}}^d) E_{\text{H}_2}) / (\nu_{\text{H}}^d + \nu_{\text{O}}^d) & \text{при } \nu_{\text{H}}^d > \nu_{\text{O}}^d; \end{cases}$$

$$c = \frac{U_{ch}^r - yE^d}{y^2}, \quad y = \frac{1}{\mu^r} - \frac{1}{\mu^d}.$$

Точность (14) примерно в пять раз выше, чем (5). Погрешность расчета  $U = U_{th} + U_{ch}$  по формулам (13), (14) для смеси  $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$  в точке Чепмена — Жуге составляет менее 1 %.

Для уточненных  $U_{th}$  и  $U_{ch}$  уравнение сдвига равновесия (с учетом (3)) имеет вид

$$\rho f(\mu) T^{-\alpha/2} [1 - \exp(-\theta/T)]^{-\alpha} \exp\{[E^d + 2e(1/\mu - 1/\mu^d)]/RT\} = K, \quad (15)$$

где  $\alpha = 1 + \nu_3^r(\mu^d/(\mu^r - \mu^d))$ . Здесь для  $f(\mu)$  в отличие от (7) показатель  $\beta = \alpha$ . Этот выбор основан на аппроксимации точных равновесных расчетов зависимостью (15) для ряда реагирующих смесей, значительно отличающихся по атомарному составу друг от друга. В результате точность приближенных расчетов  $\mu$  возросла в 2–3 раза (см. рис. 4). Наилучшее приближение [10] между точной функцией  $\mu = \mu(T, p)$  и неявной аппроксимационной функцией (15) достигается для значений  $K_*$ , определяемых при  $p_* \approx 10$  атм и  $T_* \approx 4000$  К, когда значение  $\mu_*$  близко к  $(\mu^r + \mu^d)/2$ . Любопытно, что такие  $p_*$ ,  $T_*$  и  $\mu_*$  характерны для детонационных процессов [7]. При  $\nu_3^r = 0$  погрешность (15) практически равна нулю. Это означает, что  $K$  действительно является константой и не зависит от того, при каких  $p_*$  и  $T_*$  ее определили.

На рис. 3 представлены значения  $K$  для различных точек «привязки». Для (15)  $K$  можно приближенно считать функцией только от  $\mu$  (это касается всех рассмотренных реагирующих смесей), т. е. точность этого уравнения в основном лимитируется ошибкой аппроксимации  $f(\mu)$ . Видно, что разброс значений  $K$  (по сравнению с (6)) существенно уменьшился. Тем не менее, если необходимо обеспечить приближенный расчет  $\mu$  с погрешностью до 1 %, то одним значением  $K = K_*$  во всем рабочем диапазоне давлений и температур (когда  $\mu$  может изменяться от  $\mu^r$  до  $\mu^d$ ) пользоваться нельзя. Такая точность гарантирована только для случаев, когда при течении реагирующей смеси колебания молярной массы относительно  $\mu_*$  (в точке «привязки») не превосходят 5 %. К сожалению, более универсальной зависимости для  $f(\mu)$  подобрать не удалось. Поэтому для повышения точности (15) нужны другие подходы, например аппроксимация функции  $K(\mu)$ . Оказывается, вполне достаточно аппроксимировать  $K(\mu)$  квадратичной зависимостью, используя три точки «привязки», например:

- а)  $p_* = 100$  атм,  $T_* = 3000$  К ( $\mu_* \approx \mu^r$ ),
- б)  $p_* = 10$  атм,  $T_* = 4000$  К ( $\mu_* \approx (\mu^r + \mu^d)/2$ ),
- в)  $p_* = 1$  атм,  $T_* = 5000$  К ( $\mu_* \approx \mu^d$ ),

чтобы приближенные расчеты практически не отличались от точных.

### ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ К РАСЧЕТУ ДЕТОНАЦИИ ЧЕПМЕНА — ЖУГЕ

Продемонстрировать возможности уточненной модели равновесия можно на примере расчета параметров продуктов детонации в точке Чепмена — Жуге. Для этой за-

Смесь	$D$ , м/с	$p$ , атм	$u$ , м/с	$\mu$ , г/моль	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$T$ , К	$c$ , м/с
$C_2H_2+2,5O_2$	2426 (+0,1%)	33,97 (+0,4%)	1112 (+0,4%)	23,30 (-0,1%)	2,286 (+0,1%)	4218 (+0,1%)	1314
$2H_2+O_2$	2838 (+0,1%)	18,77 (-0,1%)	1292 (-0,1%)	14,47 (-0,3%)	0,901 (-0,2%)	3673 (-0,3%)	1546 (+0,2%)
$C_2H_2+воздух$	1865 (+0,1%)	19,10 (-0,2%)	837 (-0,2%)	28,53	2,031 (-0,2%)	3115	1028 (+0,3%)
$H_2+воздух$	1970 (+0,2%)	15,59	873 (-0,3%)	23,93	1,543	2947	1096 (+0,6%)
$2CO+O_2$	1800 (+0,1%)	18,53 (+0,3%)	823 (+0,2%)	34,50 (-0,1%)	2,209 (+0,2%)	3527 (+0,1%)	977
$CH_4+2O_2$	2399 (+0,3%)	29,55 (+0,7%)	1106 (+0,3%)	20,99 (-0,4%)	2,023	3738 (+0,3%)	1293 (+0,3%)

Примечание. В скобках указано отклонение от точного значения [7]. Состав топливовоздушных смесей стехиометрический.

дачи система решаемых уравнений кроме (1), (13)–(15) включала в себя газодинамические соотношения на скачке (детонационном фронте), а именно: законы сохранения массы  $\rho_0 D = \rho(D-u)$ , импульса  $p = p_0 + \rho_0(D-u)^2$ , энергии  $U_0 + p_0/\rho_0 + D^2/2 = U + p/\rho + (D-u)^2/2$  и условие Чепмена — Жуге относительно равновесной скорости звука  $c$ :

$$D - u = c, \quad c = \left\{ \frac{p/\rho^2 - (\partial U/\partial \rho)_p}{(\partial U/\partial p)_\rho} \right\}^{1/2}.$$

Здесь  $D$  — скорость детонационного фронта, который распространяется по неподвижной взрывчатой смеси с начальными параметрами  $p_0$ ,  $\rho_0$ ,  $U_0$ ;  $u$  — скорость продуктов детонации. Для решения данной системы уравнений использовался метод Ньютона с итерациями по  $p$ , последовательность значений которого рассчитывалась по формуле [7]:

$$p_{k+1} = p_k \exp \{ A[1 - (1/M_k)] \},$$

где  $A = M_k \cdot M_{k-1} / (M_{k-1} - M_k) \cdot \ln(p_k/p_{k-1})$ ,  $M = (D-u)/c$  — число Маха,  $k$  — номер итерации. Значение  $U_0 = U_{th,0} + U_{ch,0}$  задавалось из [8]. Для  $K(\mu)$  выбрана линейная аппроксимация с двумя точками «привязки»: а) и б) (см. выше), так как для этой задачи более высокие порядки аппроксимации не дают выигрыша в точности. Константы  $\mu^a$ ,  $\mu^d$ ,  $\mu^r$ ,  $\nu_3^r$  и  $U_{ch}^r$  определялись с помощью (8). Результаты расчетов для ряда взрывчатых смесей при начальных значениях  $p_0 = 1$  атм и  $T_0 = 298,15$  К приведены в таблице. Видно, что погрешность приближенных расчетов менее 1%.

Таким образом, при уточнении приближенной модели равновесия (практически без усложнения формул) в несколько раз уменьшена ошибка аппроксимации термодинамической и химической составляющих внутренней энергии  $U$ . Для нового выражения  $U$  проведена корректировка и повышена точность уравнения сдвига равновесия, которое позволяет определять молярную массу реагирующей смеси в зависимости от давления (плотности) и температуры. Показано, что погрешность расчетов детонации Чепмена — Жуге по уточ-



ненной модели почти на порядок меньше, чем для аналогичных расчетов по [1-4].

#### 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., Фомин П. А. Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19, № 6. С. 49-58.
4. 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.
5. Щетинков Е. С. Физика горения газов. М.: Наука, 1965.
6. Физика взрыва / Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.
7. Николаев Ю. А., Топчиян М. Е. Расчет равновесных течений в детонационных волнах в газах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 3. С. 393-404.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978. Т. 1, 2, кн. 2.
9. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
10. Калиткин Н. Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.

*Поступила в редакцию 17/IV 1995 г.,  
в окончательном варианте — 2/X 1995 г.*

---