

5. В. В. Горлевский, А. Н. Ораевский и др. ХВЭ, 1976, 10, 5.
6. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин. Физика плазмы, 1975, 1, 4.
7. А. Н. Ораевский, А. А. Степанов, В. А. Щеглов. Квантовая электроника, 1974, 1, 7.
8. И. В. Новобранцев, А. Н. Старостин. Письма в ЖТФ, 1975, 1, 17.
9. Г. К. Васильев, В. В. Вижин и др. ХЭВ, 1975, 9, 2.
10. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6.
11. Н. М. Кузнецов.— В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973.

УДК 541.124+534.222

О РАСЧЕТЕ РАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

Ю. А. Николаев, П. А. Фомин
(Новосибирск)

Под равновесными течениями химически реагирующих газов будем иметь в виду такие течения, в которых скорость установления химического равновесия намного превышает скорость изменения внешних параметров, т. е. реакцию можно считать мгновенной. В приближенных расчетах таких течений часто используют модель инертного газа с некоторым эффективным показателем адиабаты (например, [1, 2]).

Точность таких расчетов при температурах выше 2000 К весьма низка, в связи с чем в данной работе предлагается метод приближенного расчета, в котором в отличие от точной постановки задачи используется одно приближенное уравнение равновесия.

Термодинамика химически равновесных газов

В дальнейшем будут использованы следующие обозначения: ρ , u , p , T — плотность, скорость, давление и температура соответственно; μ — молекулярная масса смеси в равновесном состоянии; U , U_t , U_x — полная внутренняя энергия на единицу массы, ее термодинамическая и химическая составляющие соответственно; E — средняя энергия диссоциации продуктов реакции; C_p , C_v — равновесные теплоемкости при постоянных объеме и давлении; C_{v_f} — замороженная удельная теплоемкость при постоянном объеме; R — газовая постоянная; a — равновесная скорость звука; μ_{\min} , μ_{\max} — молекулярные массы смеси в предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях соответственно; γ_f — показатель замороженной адиабаты.

Уравнения химического равновесия позволяют представить состав смеси и ее среднюю молекулярную массу как функции температуры и плотности

$$\mu = \mu(\rho, T). \quad (1)$$

Полную внутреннюю энергию на единицу массы газа можно считать функцией температуры и молекулярной массы

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

тогда из первого начала термодинамики следует

$$C_v = \partial U / \partial T \Big|_{\rho} = \partial U / \partial T + \partial U / \partial \mu \cdot \partial \mu / \partial T.$$

Учитывая уравнение состояния идеального газа $p/\rho = RT/\mu$, получим

$$C_p = \frac{\partial \left(U + \frac{p}{\rho} \right)}{\partial T} \Big|_p = C_v + \frac{R}{\mu} + \frac{\rho}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \cdot \frac{\frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} - 1}{1 - \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho}} + \frac{R}{\mu} \cdot \frac{\frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} - \frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T}}{1 - \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho}}.$$

Отсюда видно, что для химически реагирующих газов $C_p - C_v \neq R/\mu$. Из уравнения характеристик с учетом (1) и (2) можно получить выражение для «равновесной» [3] скорости звука

$$a^2 = \frac{p}{\rho} \tilde{\gamma}_e = \frac{p}{\rho} \left[1 + \frac{R}{\mu} \cdot \frac{1 - \frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{\rho}{R} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial U}{\partial T} - \frac{\mu \rho}{RT} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mu}}{\frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial U}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T}} \right].$$

Отметим, что $\tilde{\gamma}_e \neq C_p/C_v$ (ранее отмечено в [4]). Вдоль характеристик (мгновенная реакция) должно выполняться условие

$$du \pm \frac{2}{\tilde{\gamma}_* - 1} da = 0,$$

где $\tilde{\gamma}_* = 1 + 2 \frac{\rho}{a} \frac{\partial a}{\partial \rho} - 2 \frac{1 - \tilde{\gamma}_e - \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho}}{1 - \frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T}} \cdot \frac{T}{a} \frac{\partial a}{\partial T}$. В общем случае $\tilde{\gamma}_e \neq \tilde{\gamma}_* \neq C_p/C_v$.

Будем использовать приближенное уравнение равновесия [5]

$$\frac{\rho/\mu \cdot (1 - \mu/\mu_{\max})^2}{\mu/\mu_{\min} - 1} e^{\frac{E}{RT}} = K = \text{const}, \quad (3)$$

дающее явную зависимость $\mu(\rho, T)$. Полную внутреннюю энергию на единицу массы газа (с учетом потенциальной химической энергии), согласно [5], представим в виде

$$U(T, \mu) = \frac{1}{\tilde{\gamma}_f - 1} \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{\max}} \right), \quad (4)$$

где эффективное значение показателя замороженной адиабаты $\tilde{\gamma}_f$ предполагается постоянным. Начало отсчета внутренней энергии выбрано из условия $U = 0$ при $T = 0$.

Используя вместо (1) и (2) приближенные зависимости (3) и (4), получим

$$C_v \approx \frac{R}{\mu} \left[\frac{1 + \Lambda \frac{E}{RT}}{\tilde{\gamma}_f - 1} + \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2 \right],$$

$$C_p \approx C_v + \frac{R}{\mu} + \frac{R}{\mu(1 - \Lambda)} \cdot \left\{ \Lambda \left(\frac{\tilde{\gamma}_f}{\tilde{\gamma}_f^* - 1} + 2 \frac{E}{RT} \right) + \frac{1}{\tilde{\gamma}_f - 1} \Lambda^2 \frac{E}{RT} + \Lambda^2 \left(\frac{E}{RT} \right)^2 \right\},$$

$$\tilde{\gamma}_e = \tilde{\gamma}_f \cdot \frac{1 + \frac{2\tilde{\gamma}_f - 1}{\tilde{\gamma}_f} \Lambda \frac{E}{RT} + \frac{\tilde{\gamma}_f - 1}{\tilde{\gamma}_f} \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2}{1 + \Lambda \frac{E}{RT} + (\tilde{\gamma}_f - 1) \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2},$$

$$\tilde{\gamma}_* \approx \tilde{\gamma}_e - \frac{\Lambda \frac{E}{RT} (\tilde{\gamma}_f - 1)}{1 + \Lambda \frac{E}{RT}} \cdot \left\{ \Lambda^2 \left[(\tilde{\gamma}_e - 1) \frac{E}{RT} - 1 \right] \left[\frac{2\mu\mu_{\max}}{(\mu_{\max} - \mu)^2} - \frac{\mu\mu_{\min}}{(\mu - \mu_{\min})^2} \right] \left[(\tilde{\gamma}_f - 1) \frac{E}{RT} - 1 \right] - (\tilde{\gamma}_e - 1 + \Lambda) \left[-1 + 2(\tilde{\gamma}_f - 1) \frac{E}{RT} + 2(\tilde{\gamma}_f - 1) \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2 \right] \right\} : \left\{ \left[1 + \Lambda \frac{E}{RT} + (\tilde{\gamma}_f - 1) \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2 \right] \times \right.$$

$$\left. \times \left[\tilde{\gamma}_f + (2\tilde{\gamma}_f - 1) \Lambda \frac{E}{RT} + (\tilde{\gamma}_f - 1) \Lambda \left(\frac{E}{RT} \right)^2 \right] \right\},$$

$$\text{где } \Lambda = \frac{(\mu_{\max} - \mu)(\mu - \mu_{\min})}{2\mu\mu_{\max} - \mu_{\min}(\mu + \mu_{\max})}.$$

Результаты расчетов

Расчеты проведены по предлагаемой приближенной модели и с использованием точных уравнений равновесия [6]. На рис. 1—5 представлены результаты расчетов для стехиометрических смесей водорода с кислородом и водорода с воздухом. При температурах, характерных для процессов горения и детонации, приближенный расчет потенциальной химической энергии для водородно-воздушной смеси имеет погрешность не более 4% от максимальной величины, что эквивалентно погрешности по температуре ≈ 60 К (см. рис. 1). Для водородно-кислородной смеси эта погрешность в три раза меньше. Погрешность расчета молекулярной массы для обеих смесей не превышает 2%, а приближенного вычисления полной внутренней энергии — $\sim 10\%$, что эквивалентно ошибке по температуре не более 200 К (см. рис. 2). Эта ошибка вызвана неточностью представления термодинамической части внутренней энергии ($C_{v_f} = \text{const}$) и произволом в выборе $\tilde{\gamma}_f$. Как видно из рис. 3, величина $\gamma_f - 1$ меняется в достаточно больших пределах. В данных расчетах эффективное значение показателя адиабаты $\tilde{\gamma}_f$ полагалось равным значению γ_f в точке Чепмена — Жуге [6]. В принципе, точность расчетов может быть повышена за счет более точного представления термодинамической части внутренней энергии. Как следует из рис. 4, значения равновесных теплоемкостей C_p и C_v и их разности меняются на порядок, что наглядно показывает неприменимость для расчетов моделей инертного газа при температурах выше 2500 К. Значение γ_* резко меняется в диапазоне температур 2000—3000 К (см. рис. 5), что делает проблематичным применение для расчетов инварианта Римана. Погрешность приближенного расчета величины γ_e в основном определяется выбором $\tilde{\gamma}_f$, и при использовании точных значений γ_f она не превышает 0,025.

Уравнения (3) и (4) получены в [5] для водородно-кислородных смесей с инертными добавками. Однако, как показано в [5], применение этой модели возможно и для других смесей, продукты реакции которых содержат не более чем трехатомные молекулы. Точность расчетов при этом определяется близостью энергий диссоциации ($AB + M \rightarrow A + B + M$, $ABC + M \rightarrow AB + C + M$) основных продуктов реакции. В этой связи целесообразнее для не очень высоких температур (как это и делалось в данных расчетах) азот считать инертным газом. Из этих же соображений предполагалось, что СО не диссоциирует на атомы.

Для выбора констант μ_{\min} , μ_{\max} и E необходимо выбрать состав продуктов в предельно рекомбинированном и предельно диссоциированном состояниях $\sum v_{r_i} A_i$ и $\sum v_{d_i} A_i$ соответственно, где v_{r_i} , v_{d_i} , v_i — стехиометрические коэффициенты. Например, для исходной смеси $v_1 H_2 + v_2 O_2 + v_3 N_2$ ($v_2 < 2v_1$) (азот считается инертным) предельно рекомбинированным и предельно диссоциированным составами будут $2v_2 H_2O + (v_1 - v_2) N_2 + v_3 N_2$ и $2v_1 H + 2v_2 O + v_3 N_2$ соответственно. Для смеси $v_1 C_n H_m + v_2 O_2$ ($v_1 n < 2v_2$) предельно диссоциированным считался состав $v_1 n CO + v_1 m H + (2v_2 - v_1 n) O$. Молекулярные массы предельных составов можно найти по формулам

$$\mu_{\max} = \sum v_{r_i} \mu_i / \sum v_{r_i}, \quad \mu_{\min} = \sum v_{d_i} \mu_i / \sum v_{d_i}.$$

Используя известные энергии диссоциации D_i веществ A_i на атомы, с помощью (4) получим

$$E = \frac{\sum v_{r_i} D_i}{\sum v_{r_i} (\mu_{\max} / \mu_{\min} - 1)} = \frac{\sum v_{r_i} D_i}{\sum (v_{d_i} - v_{r_i})}.$$

В последней формуле D_i для инертных веществ (включая N_2 и СО) следует положить равными нулю, для CO_2 — равной энергии диссоциа-

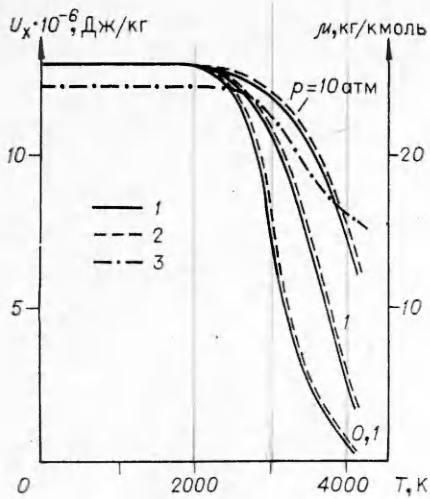


Рис. 1. Зависимость потенциальной химической энергии и молекулярной массы от температуры для стехиометрической смеси $H_2 + \text{воздух}$.
1 — точное значение U_x ; 2 — приближенное значение U_x ; 3 — точное значение μ при $p=1$ атм.

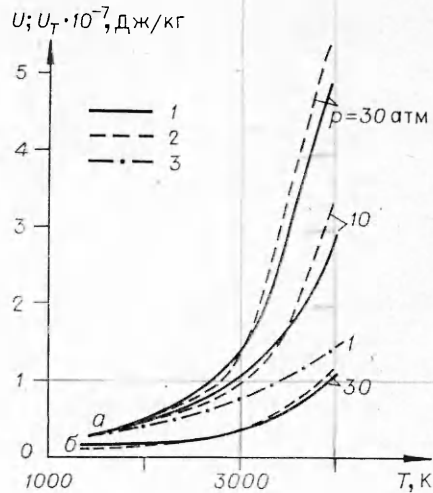


Рис. 2. Зависимость полной энергии и ее термодинамической части от температуры.
1 — точное значение U ; 2 — приближенное значение U ; 3 — точное значение U_T .
а) смесь $H_2 + 0,5O_2$; б) смесь $C_2H_2 + 2,5O_2$.

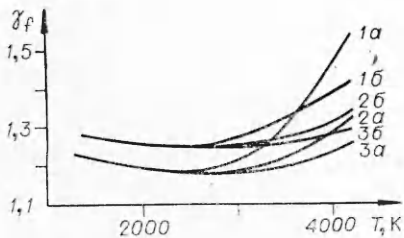


Рис. 3. Зависимость показателя «замороженной» адиабаты для равновесного состава от температуры.
 p , атм: 1 — 1, 2 — 0,1, 3 — 10. а) смесь $H_2 + 0,5O_2$; б) смесь $H_2 + \text{воздух}$ (стех.).

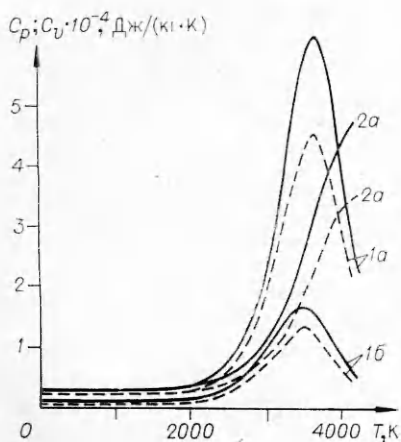


Рис. 4. Зависимость удельных теплоемкостей от температуры (приближенный расчет, штриховые кривые C_v , сплошные — C_p).
 p , атм: 1 — 1, 2 — 10. а) смесь $H_2 + 0,5O_2$; б) смесь $H_2 + \text{воздух}$ (стех.).

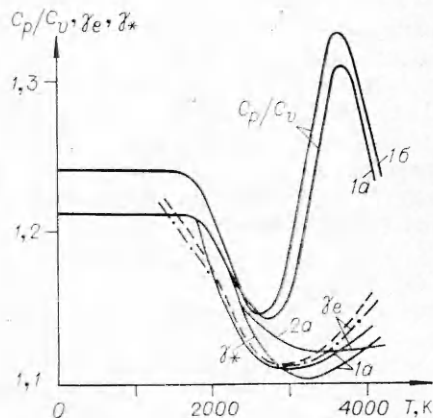


Рис. 5. Зависимости C_p/C_v (приближенный расчет), γ_e и γ^* от температуры.
 γ_e : — приближенный расчет, ———— точное значение для смеси $H_2 + 0,5O_2$ при $p=1$ атм, ———— приближенное значение (с использованием точной зависимости γ_f от температуры). а) смесь $H_2 + 0,5O_2$; б) смесь $H_2 + \text{воздух}$ (стех.).
1 — $p=1$ атм; 2 — $p=10$ атм.

Смесь	μ_{\min} , кг/моль	μ_{\max} , кг/моль	E , кДж/моль	γ_f	$K \cdot 10^3$, ккаль/м ³	Предельно ре- комбинированный состав	Предельно диссо- циированный состав	Погрешность приближенного расчета γ_f
$4\text{H}_2 + \text{O}_2$	4,006	10,02	450,2	1,224	1,253	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$	$8\text{H} + 2\text{O}$	0,006
$3\text{H}_2 + \text{O}_2$	4,756	12,68	453,8	1,216	1,881	$2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$6\text{H} + 2\text{O}$	0,006
$2\text{H}_2 + \text{O}_2$	6,005	18,02	459,2	1,211	5,352	$2\text{H}_2\text{O}$	$4\text{H} + 2\text{O}$	0,010
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	8,504	22,67	466,2	1,213	4,74	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$2\text{H} + 2\text{O}$	0,010
$\text{H}_2 + \text{воздух}$ (стех.)	14,45	24,53	459,2	1,242	6,064	$\text{H}_2\text{O} + 1,864\text{N}_2 +$ $+ 0,0022\text{Ar}$	$2\text{H} + \text{O} +$ $+ 1,864\text{N}_2 +$ $+ 0,0022\text{Ar}$	0,003
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 +$ $+ 3\text{Ar}$	17,32	31,18	459,2	1,332	5,708	$2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ar}$	$4\text{H} + 2\text{O} + 3\text{Ar}$	0,012
$2\text{H}_2 + \text{O} + 7\text{Ar}$	24,28	35,07	459,2	1,418	6,571	$2\text{H}_2\text{O} + 7\text{Ar}$	$4\text{H} + 2\text{O} + 7\text{Ar}$	0,016
$2\text{CO} + \text{O}_2$	22,01	44,01	526,5	1,212	328,5	2CO_2	$2\text{CO} + 2\text{O}$	0,023
$\text{CO} + \text{воздух}$	19,79	33,60	526,5	1,237	581,8	$\text{CO}_2 + 1,864\text{N}_2 +$ $+ 0,0022\text{Ar}$	$\text{CO} + \text{O} +$ $+ 1,864\text{N}_2 +$ $+ 0,0022\text{Ar}$	0,022
$\text{CO} + \text{N}_2\text{O}$	24,01	36,01	526,5	1,242	344,5	$\text{CO}_2 + \text{N}_2$	$\text{CO} + \text{N}_2 + \text{O}$	0,024
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$	10,01	26,68	472,7	1,215	16,07	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO} + 4\text{H} + 3\text{O}$	0,015
$\text{CH}_4 + \text{воздух}$ (стех.)	18,70	27,64	472,7	1,248	34,76	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} +$ $+ 7,456\text{N}_2 +$ $+ 0,0088\text{Ar}$	$\text{CO} + 3\text{O} + 4\text{H} +$ $+ 7,456\text{N}_2 +$ $+ 0,0022\text{Ar}$	0,005
$\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$	15,15	35,35	492,9	1,266	26,76	$2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO} + 2\text{H} + 3\text{O}$	0,025
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{воз-}$ дух (стех.)	22,51	29,81	492,9	1,259	94,03	$2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} +$ $+ 9,32\text{N}_2 +$ $+ 0,011\text{Ar}$	$2\text{CO} + 2\text{H} + 3\text{O} +$ $+ 9,32\text{N}_2 +$ $+ 0,011\text{Ar}$	0,018

ции CO_2 на CO и O . Константу K можно рассчитать с помощью (3) по любому полученному из точных расчетов равновесия составу (μ) при каких-либо ρ и T для данного типа смеси. Нами использованы равновесные значения μ , ρ и T в точке Чепмена — Жуге из [6].

В таблице даны значения перечисленных констант для ряда смесей. Для проверки работоспособности модели для перечисленных в таблице смесей проведены расчеты величины γ_f по известному [6] точному значению γ_f . На рис. 2 приведены точные и приближенные значения полной внутренней энергии для смеси $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5\text{O}_2$. Видно, что соответствие вполне удовлетворительное.

Таким образом, предложенная модель позволяет с достаточно высокой точностью рассчитывать равновесные течения газовых смесей широкого диапазона химических составов. Для смесей тяжелых углеводородов с воздухом вследствие низких «детонационных» температур $\mu \approx \mu_{\max}$ состав близок к предельно рекомбинированному [3] и можно пользоваться моделью инертного газа с некоторым эффективным показателем адиабаты. Отметим, что погрешность константы K в два раза влечет за собой погрешность по температуре $\approx 5\%$, что дает возможность пользоваться одним и тем же значением K для широкого диапазона смесей.

Оценка времени восстановления равновесия

Оценим характерные времена процессов, при которых успевает восстанавливаться химическое равновесие. Рассмотрим подвод тепла к газу (который находится в состоянии химического равновесия при параметрах T_0 , μ_0) по закону $Q = \varepsilon \sin \omega t$, где Q — количество подводимого тепла на единицу массы газа, ω — характерная частота процесса, t — время. Константу ε считаем малой, объем газа — постоянным. Параметры газа

(T , μ) будут колебаться относительно среднего положения равновесия (T_0 , μ_0). Из [5] имеем следующее уравнение кинетики:

$$d\mu/dt = 4K_+ \rho^2 / \mu \cdot \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}}\right)^2 - A\rho (\mu/\mu_{\min} - 1) e^{-E/RT} = f, \quad (5)$$

где K_+ — константа скорости рекомбинации; A — константа для данного типа горючего и окислителя ($A = 4KK_+$). Используя первое начало термодинамики, а также разлагая (2) и (5) вблизи среднего положения равновесия (T_0 , μ_0) и беря первые члены разложения, в случае равновесного изменения температуры и молекулярной массы ($f = 0$) получим

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \cdot (T - T_0) + \frac{\partial \bar{U}}{\partial \mu} \cdot (\mu - \mu_0) = \varepsilon \sin \omega t, \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} \cdot (T - T_0) + \frac{\partial f}{\partial \mu} \cdot (\mu - \mu_0) = 0. \quad (7)$$

Здесь и далее черта означает, что производная берется в точке (T_0 , μ_0).

В случае, если параметры T и μ отличаются от равновесных, из (5) следует

$$d(\mu - \mu_0)/dt = \frac{\partial f}{\partial T} \cdot (T - T_0) + \frac{\partial f}{\partial \mu} \cdot (\mu - \mu_0). \quad (8)$$

Решение системы (6.), (7):

$$\mu - \mu_0 = \varepsilon L_0 \sin \omega t, \quad T - T_0 = \varepsilon R_0 \sin \omega t,$$

где $L_0 = \frac{1}{\frac{\partial \bar{U}}{\partial \mu} - \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \cdot \frac{\partial f / \partial \mu}{\partial f / \partial T}}$; $R_0 = \frac{1}{\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}} - \frac{\partial \bar{U} / \partial \mu}{\partial \bar{U} / \partial T} L_0$,

и (6), (8):

$$\mu - \mu_0 = \varepsilon L_1 \sin \omega t + \varepsilon L_2 \cos \omega t, \quad T - T_0 = \varepsilon R_1 \sin \omega t + \varepsilon R_2 \cos \omega t,$$

где $L_2 = -\frac{\frac{\partial f / \partial T}{\partial \bar{U} / \partial T}}{\omega} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot \frac{1}{\frac{\partial \bar{U} / \partial \mu}{\partial \mu} - \frac{\partial \bar{U} / \partial T}{\partial T} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mu}}$;

$$L_1 = -\frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \bar{U} / \partial \mu}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} - \frac{\partial f}{\partial \mu} \right) L_2; \quad R_1 = \frac{1}{\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}} - \frac{\frac{\partial \bar{U} / \partial \mu}{\partial \mu}}{\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}} \cdot L_1, \quad R_2 = -\frac{\frac{\partial \bar{U} / \partial \mu}{\partial \mu}}{\frac{\partial \bar{U}}{\partial T}} \cdot L_2.$$

Равновесие по μ будет успевать следить за изменением внешних условий при

$$|L_1| \gg |L_2|, \quad |L_1 - L_0| \ll |L_0|, \quad (9)$$

а равновесие по T — при

$$|R_1| \gg |R_2|, \quad |R_1 - R_0| \ll |R_0|. \quad (10)$$

Учитывая, что $f(T_0, \mu_0) = 0$, из (4) и (5) получим

$$\frac{\partial \bar{U}}{\partial T} = \frac{1}{(\tilde{\gamma}_f - 1)} \cdot \frac{R}{\mu_0}, \quad \frac{\partial \bar{U}}{\partial \mu} = -\frac{1}{(\tilde{\gamma}_f - 1)} \cdot \frac{RT_0}{\mu_0^2} - \frac{E}{\mu_0^2},$$

$$\frac{\partial f}{\partial \mu} = -\frac{4K_+ \rho^2 \left(1 - \frac{\mu_0}{\mu_{\max}}\right)^2}{\Lambda(\mu_0)}, \quad \frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{E}{RT_0^2} \cdot 4K_+ \rho^2 \left(1 - \frac{\mu_0}{\mu_{\max}}\right)^2.$$

Пусть неравенства (9) выполняются при $\omega \ll \omega_\mu$, а (10) — при $\omega \ll \omega_T$. На рис. 6 приведены зависимости ω_μ и ω_T от температуры для исходной смеси $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ ($K_+ = 0,6 \cdot 10^3 \text{ м}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$, $\rho = 0,9 \text{ кг/м}^3$). Граничная частота ω_T имеет минимум ω_* при температуре около 3000 К: при $\omega \ll \omega_*$ равновесие по температуре успевает следить за изменением внешних условий при любых T . Учитывая, что при T_* , когда $\omega_T = \omega_*$, $(\tilde{\gamma}_f - 1)E/RT \gg 1$ и $1 - \mu/\mu_{\max} \ll 1$, с ошибкой порядка 20% получим $\omega_* = 70 K_+ \rho^2 / (\tilde{\gamma}_f - 1) E^2 \approx 10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2} \cdot \text{р}^2$, т. е. ω_* практически не

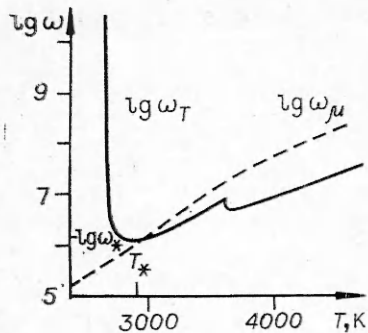


Рис. 6. Зависимости ω_μ и ω_T от температуры.

зависит от смеси и квадратично зависит от давления. Из рис. 6 видно, что при $T > T_*$ и $\omega \ll \omega_*$ неравенства (9) также выполняются (состав успевает следить за изменением внешних условий). При $T < T_*$ ω_T резко растет, а ω_μ падает. Это свидетельствует о том, что при $T < T_*$ и $\omega > \omega_*$ состав «замораживается», т. е. не может описываться равновесной моделью, но даже равновесное изменение состава столь незначительно, что не влияет на газодинамику процесса. Таким образом, применение равновесной модели для расчета течений газа возможно при

$\omega \ll \omega_T$, что заведомо выполняется при $\omega \ll \omega_*$.

Итак, предлагаемая равновесная модель химически реагирующего газа (уравнения (3) и (4)) обладает точностью по температуре порядка 2% и применима при частотах ниже $10^4 \text{ с}^{-1} \cdot \text{атм}^{-2} \cdot p^2$.

Поступила в редакцию 17/II 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец. Теория детонации. М.: Гостехиздат, 1955.
2. А. М. Гладили, Е. И. Карпиловский, А. Д. Корнев. ФГВ, 1978, 14, 1.
3. С. Эйзен, Р. Гросс, Т. Ривлин. Вопросы реактивной техники, 1961, 1.
4. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
5. Ю. А. Николаев. ФГВ, 1978, 14, 4.
6. Ю. А. Николаев, М. Е. Топчий. ФГВ, 1977, 13, 3.

УДК 536.46

К АНАЛИЗУ РЕЖИМОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОРИСТОМ СЛОЕ С ДИФфуЗИОННЫМ ПОДВОДОМ ГАЗООБРАЗНОГО РЕАГЕНТА

А. Е. Коловертных, В. Б. Улыбин, С. И. Худяев, А. С. Штейнберг
(Ленинград)

Анализ процессов нестационарного тепло- и массопереноса в пористой системе, способной к экзотермическому взаимодействию с газообразным реагентом вплоть до теплового самовоспламенения, представляет большой интерес для химической технологии и ряда смежных областей, связанных с использованием природных материалов и искусственных веществ, склонных к самовозгоранию. Сложность математического анализа системы уравнений в частных производных теплопроводности и диффузии в слое очевидна. Однако разработанный в [1] метод приближенного осреднения уравнений позволил провести анализ характерных режимов процесса в такой системе, когда в результате диффузионного подвода газа в ней происходит экзотермическая реакция, сопровождающаяся образованием твердого продукта [2].

Рассматривалась система дифференциальных уравнений в безразмерных переменных, описывающая процесс в плоском слое

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= (1 - \eta) \exp \Theta + \frac{1}{\delta_*} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2}, \\ \frac{\partial \eta}{\partial \tau} &= \gamma (1 - \eta) \exp \Theta + \frac{1}{m} \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} \end{aligned} \quad (1)$$