

СОГЛАСОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГАЗАХ СО ВТОРЫМ НАЧАЛОМ ТЕРМОДИНАМИКИ

Ю. А. Николаев, Д. В. Зак

(Новосибирск)

При заданном калорическом уравнении состояния константы скоростей прямых и обратных химических реакций должны быть согласованы между собой с учетом второго начала термодинамики. В частности, свободная энергия химически равновесной газовой смеси при заданных плотности и температуре должна быть минимальна. Невыполнение этого условия может привести к искажению фазовых портретов динамических систем, что особенно существенно при анализе существования, единственности и устойчивости решений вблизи точек бифуркации. В данной работе предлагается корректировка моделей кинетики (равновесия) [1—4] для точного согласования со вторым началом термодинамики.

В этих моделях состав химически реагирующего газа определяется переменной молекулярной массой μ и молекулярными массами в предельно диссоциированном и рекомбинированном состояниях константами μ_{\min} и μ_{\max} . Полная внутренняя энергия смеси на единицу массы в [1—4] представлена как функция двух переменных

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

а кинетическое уравнение — в виде

$$\frac{d\mu}{dt} = W_1 \rho^2 - W_2 \rho, \quad (2)$$

где t — время; ρ — плотность; T — температура; W_1, W_2 — некоторые функции T и μ . Далее приняты следующие обозначения: F — свободная энергия; p — давление; S — энтропия; u — массовая скорость; c_p и c_v — теплоемкости при постоянных давлении и плотности. Свободная энергия будет функцией переменных T, ρ и μ , следовательно,

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

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

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

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

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

$$p = \rho^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \rho}\right)_{T, \mu} = \rho^2 T \left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu} - T \int \left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{T, \mu} \frac{dT}{T^2} \quad (6)$$

или с учетом (1) $p = \rho^2 T \left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu}$.

Из (6) и уравнения состояния идеального газа находим $\left(\frac{\partial \omega}{\partial \rho}\right)_{\mu} = \frac{R}{\rho \mu}$. Интегрируя это выражение при постоянном μ , имеем $\omega(\rho, \mu) = \frac{R}{\mu} \ln \rho + \eta(\mu)$ (η — произвольная функция). Подставляя последнее выражение в (5), получим

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

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

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

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

С использованием (2) и (7) условие экстремума (8) в состоянии химического равновесия принимает вид

$$\frac{W_2(T, \mu)}{W_1(T, \mu)} = \exp \left[\frac{\mu^2}{R} \left(\frac{d\eta}{d\mu} - \int \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T \frac{dT}{T^2} \right) \right]. \quad (10)$$

Выражение (10) является необходимым условием согласования уравнения кинетики типа (2) с калорическим уравнением состояния (1). В частном случае при

$$\frac{\partial^2 U}{\partial (1/\mu)^2} = 0, \quad (11)$$

это условие выполняется для всех анализируемых ниже моделей, (10) можно привести к виду

$$\frac{\partial (\varphi W_1/W_2)}{\partial T} = 0, \quad (12)$$

$$\varphi(T) = \exp \left[\int \frac{\partial U}{\partial (1/\mu)} \frac{dT}{RT^2} \right]. \quad (13)$$

В [1, 2] принято

$$U = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu'} \right), \quad (14)$$

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \rho^2 \frac{\left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\max}} \right)^2}{\mu} - A_1 \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\min}} - 1 \right) e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (15)$$

μ' определяется началом отсчета энергии; K_+ — обобщенная скорость рекомбинации; E — энергия диссоциации; γ — показатель адиабаты; A_1 — некоторая функция T , принятая в [1—4] приближенно равной константе A_1 . Из (12) и (13) следует, что для согласования (15) со вторым началом термодинамики при выражении для внутренней энергии (14) необходимо положить $A_1 = AT^{\frac{1}{\gamma-1}}$, где $A = \text{const}$.

В [3] для уточнения описания U вместо (14) принято

$$U = \frac{3}{2} \left[1 + \left(\frac{1}{2} + e^{-\frac{\Theta_1}{T}} \right) \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \right] \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu'} \right), \quad (16)$$

где μ_a — молекулярная масса газа в атомарном состоянии; Θ_1 — аналог температуры возбуждения колебательных степеней свободы, для которой в [3] подобрано значение 2500 К. Уравнениями (16) и (15) с $A_1 = A_1 = \text{const}$ описывается модель I.

Для выполнения условия согласования (9), (10) нужно положить при $B = \text{const}$

$$A_1 = B \exp \left[\frac{3}{4} \int \left(1 - 2e^{-\frac{\Theta_1}{T}} \right) \frac{dT}{T} \right]. \quad (17)$$

В (17) входит неберущийся интеграл, что затрудняет его практическое использование. Интеграл берется, если колебательную часть полной внутренней энергии в (16) аппроксимировать температурной зависимостью для колебательной энергии двухатомных молекул (см., например, [6]):

$E_{\text{кол}} \sim \Theta / (e^{\Theta/T} - 1)$. Тогда

$$U = \left[\frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \frac{\Theta_2/T}{e^{\Theta_2/T} - 1} \right] \frac{RT}{\mu} + E \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu'} \right), \quad (18)$$

где Θ — характерная, а Θ_2 — эффективная температура возбуждения колебательных степеней свободы.

Условие согласования (9), (10) дает

$$A_1 = A_2 T^{3/4} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_2}{T}} \right)^{3/2}$$

($A_2 = \text{const}$), а модельное кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{d\mu}{dt} = 4K_+ \frac{\rho^2}{\mu} \left(1 - \frac{\mu}{\mu_{\text{max}}} \right)^2 - A_2 T^{3/4} \left(1 - e^{-\frac{\Theta_2}{T}} \right)^{3/2} \rho \left(\frac{\mu}{\mu_{\text{min}}} - 1 \right) e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (19)$$

Модель II описывается уравнениями (18), (19).

Анализ уравнения кинетики (15) показывает, что при $K_+ > 0$ и $A_1 > 0$ для любых фиксированных значений ρ и T в интервале $\mu_{\text{min}} < \mu < \mu_{\text{max}}$ существует единственное состояние химического равновесия. При этом, учитывая (7), (8) и (11), можно получить $(\partial^2 F / \partial \mu^2)_{\rho, T} > 0$, что соответствует условию минимальности свободной энергии в состоянии химического равновесия. Исследование проинтегрированного при постоянных ρ и T уравнения (15) показывает, что рассматриваемое равновесное состояние устойчиво по отношению к произвольным (в указанном интервале) возмущениям μ .

Приведем необходимые при использовании модели II выражения для замороженной и равновесной скоростей звука (f — идентификатор замороженного состояния, e — равновесного):

$$c_f^2 = \gamma_f \frac{RT}{\mu}, \quad c_e^2 = \gamma_e \frac{RT}{\mu}.$$

Здесь

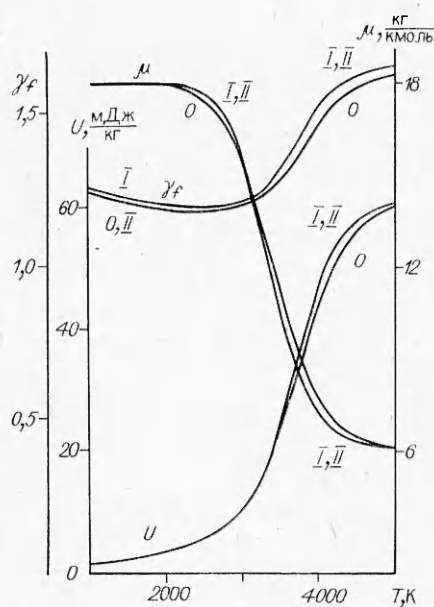
$$\gamma_f = 1 + \frac{1}{a} = \frac{c_p^f}{c_V^f}; \quad \gamma_e = 1 + \frac{1 + (2b - a)\Lambda}{a + \Lambda b^2} \neq \frac{c_p^e}{c_V^e};$$

$$a = \frac{3}{4} \left(\frac{\mu}{\mu_a} + 1 \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_a} - 1 \right) \left(\frac{\Theta_2}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_2/T}}{(e^{\Theta_2/T} - 1)^2};$$

$$b = \frac{E}{RT} + \frac{3}{4} - \frac{3}{2} \frac{\Theta_2/T}{e^{\Theta_2/T} - 1};$$

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

Проведем сравнение результатов расчетов зависимостей V , μ и γ_f от температуры в состоянии химического равновесия смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $p = 1$ атм по моделям I, II и соответствующих решению системы точных уравнений равновесия для элементарных реакций с использованием таблиц [5]. Решение системы точных уравнений обозначим индексом 0. Предельно диссоциированное и атомарное состояние смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ соответствует составу $2\text{H} + \text{O}$, а предельно рекомбинированное состояние — составу H_2O . Отсчет химической части полной внутренней энергии ведется от предельно рекомбинированного состояния с $\mu' = \mu_{\text{max}}$ в (14), (16), (18). Для констант моделей примем [1, 2]: $\mu_a = \mu_{\text{min}} = 6,005$ кг/кмоль, $\mu_{\text{max}} = 18,02$ кг/кмоль, $E = 4,592 \cdot 10^8$ Дж/кмоль и $K_+ = 6 \cdot 10^8$ м⁶/(кмоль²·с). Аналогично [3], где для лучшего согласования с точными данными выбрано $\Theta_1 = 2500$ К, в данной работе принято значение $\Theta_2 = 4000$ К,



которое находится в интервале температур возбуждения колебательных степеней свободы молекул водорода (6100 К) и кислорода (2230 К) [6]. Величина $A_2 = 5,099 \cdot 10^{10} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \times \text{с} \cdot \text{К}^{3/4})$ определялась, как и значение $A_1 = 1,284 \cdot 10^{13} \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ в [1—4], из условия соответствия решению точных уравнений равновесия при ρ , T и μ в точке Чепмена — Жуге ($u = c_f$).

Анализ результатов расчетов, представленных на рисунке, показывает, что зависимости U , μ , γ_f от температуры по моделям I и II в исследованном интервале 1000—5000 К практически совпадают между собой и близки к результатам, полученным с использованием точных уравнений равновесия. Тем не менее предпочтительнее применение модели II, так как она в точности удовлетворяет второму началу термодинамики.

Авторы благодарят В. А. Даниленко за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А. ФГВ, 1978, 14, 4.
2. Николаев Ю. А., Фомин П. А. ФГВ, 1982, 18, 1.
3. Николаев Ю. А., Фомин П. А. ФГВ, 1983, 19, 6.
4. Николаев Ю. А., Фомин П. А. ФГВ, 1984, 20, 4.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. Т. 2.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I.— М.: Наука, 1976.

Поступила в редакцию 11/V 1987,
после доработки — 17/IX 1987

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЫГОРАНИЯ ФАКЕЛА РАСПЫЛЕННОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

С. И. Барановский, А. А. Клушин, А. И. Турищев
(Москва)

Сжигание жидких топлив, распыленных пневматическими форсунками, находит широкое применение в двигателях и энергетических установках. В работе [1] экспериментально доказано, что коаксиальная пневматическая форсунка позволяет эффективно сжигать жидкие и газообразные топлива. В этой связи несомненный интерес вызывает теоретическое и экспериментальное моделирование процесса горения таких топлив, в частности исследование механизма выгорания.

В [2] показано, что керосин, распыленный пневматической форсункой, горит по диффузионному механизму, весьма близкому к горению затопленных струй газообразных углеводородных топлив. Данный вывод справедлив лишь в некотором диапазоне начальных концентраций керосина. При увеличении расхода распыленного (первичного) воздуха, вероятно, должен проявляться механизм горения предварительно перемешанной смеси, а при приближении начальной концентрации керосина к стехиометрической этот процесс может преобладать перед диффузионным. Следует отметить, что при стехиометрической начальной концентра-