

В. Ю. Гидаспов, Н. С. Северина

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ МОДЕЛИ
И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ.
ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

Допущено Учебно-методическим объединением высших учебных заведений Российской Федерации по образованию в области авиации, ракетостроения и космоса в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений Российской Федерации, обучающихся по специальности высшего образования 24.05.01 «Проектирование, производство и эксплуатация ракет и ракетно-космических комплексов»

Москва
Факториал
2014

УДК 533.27

ББК 22.365

Г46

Рецензенты:

проф., д-р техн. наук *Борисов Д. М.*;

доц., канд. физ.-мат. наук *Иванов И. Э.*

Гидаспов В. Ю., Северина Н. С.

Г46

Элементарные модели и вычислительные алгоритмы физической газовой динамики. Термодинамика и химическая кинетика / Гидаспов В. Ю., Северина Н. С. — М.: Факториал, 2014. — 84 с.: ил.

ISBN 978-5-88688-181-3

В пособии излагаются методы физико-математического моделирования процессов в различных технологических установках, в которых используются многокомпонентные смеси газов. Это процессы в камерах сгорания двигательных установок, соплах ЖРД, химических реакторах, детонационных волнах и др.

УДК 533.27

ББК 22.365

ISBN 978-5-88688-181-3

© Гидаспов В. Ю., Северина Н. С., 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Глава 1. Термодинамика и химическая кинетика	6
1.1. Основные положения	6
1.2. Начала термодинамики	8
1.3. Термодинамические потенциалы.....	12
1.4. Представление химической реакции	14
1.5. Условие химического равновесия.....	20
1.6. Термодинамические свойства отдельных веществ	23
1.7. Термодинамические свойства смеси идеальных газов.....	29
1.8. Константа равновесия химической реакции.....	31
Глава 2. Задачи расчёта химически равновесных процессов	33
2.1. Задачи расчёта равновесного состава газовых смесей	33
2.2. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и температуре.....	38
2.3. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и внутренней энергии.....	40
2.4. Задача расчёта равновесного состава при заданных давлении и температуре	42
2.5. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и энтропии.....	44
2.6. Задача расчёта равновесного состава при заданных давлении и энтальпии	46
Глава 3. Задачи расчёта химически неравновесных процессов	49
3.1. Модели химических реакторов	49
3.2. Модель изотермической реакции при постоянной плотности	53
3.3. Модель адиабатической реакции при постоянной плотности.	54
3.4. Модель изотермической реакции при постоянном давлении..	56
3.5. Модель адиабатической реакции при постоянном давлении ..	57
Глава 4. Моделирование течения в сопле ЖРД	60
4.1. Система уравнений, описывающая квазиодномерные стаци- онарные течения.....	61
4.2. Расчёт равновесного течения в сопле заданной формы с пе- реходом через скорость звука.....	67
4.3. Расчёт неравновесного течения в сопле заданной формы с переходом через скорость звука.....	69
Список литературы	83

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современные требования к выпускникам инженерных специальностей включают в себя умение применять математические методы и модели объектов, систем, процессов и технологий для анализа и подготовки решений в науке, технике и в других сферах.

Роль математического моделирования в настоящее время сложно переоценить. При разработке и проектировании различных аппаратов и сооружений необходим прогноз их поведения при различных режимах работы. Натурные эксперименты требуют значительных финансовых и временных затрат и даже в этом случае позволяют проводить их в ограниченных пределах изменения параметров. Диагностика физических характеристик в этом случае, как правило, ограничивается измерениями лишь основных значимых величин в нескольких точках. Математическое моделирование, напротив, требует незначительных затрат, дает полную картину распределения физических параметров в процессе эксплуатации и в аварийных ситуациях.

Данное пособие написано на основе лекций, читаемых авторами студентам ряда специальностей Московского авиационного института, и рекомендуется при изучении физико-математического моделирования процессов в различных технологических установках, в которых используются многокомпонентные смеси газов. Это процессы в камерах сгорания двигательных установок, соплах жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), химических реакторах. Способы моделирования вышеперечисленных процессов достаточно подробно изложены в пособии в рамках замкнутой теории, основанной на положениях равновесной термодинамики и решении уравнений газовой динамики, дополненных уравнениями химической кинетики.

Пособие состоит из четырёх глав. В первой главе представлены способы описания взаимосогласованных моделей термодинамических свойств веществ и газофазных химических превращений, которые используются в последующих главах.

Во второй главе описаны методы расчёта термодинамического равновесия в многокомпонентных смесях идеальных газов.

В третьей главе описаны элементарные задачи моделирования химических превращений при фиксированной паре термодинамических величин, позволяющие, в том числе, рассчитывать равновесные состояния, описанные во второй главе.

В четвёртой главе описана комплексная методика моделирования химически реагирующего течения многокомпонентного газа в сопле ЖРД, использующая алгоритмы расчёта равновесных и неравновесных состояний, приведённые в предыдущих главах. Все главы снабжены примерами, рассчитанными по разработанным авторами и прошедшими государственную регистрацию программам.

Авторы выражают благодарность У. Г. Пирумову, работы которого легли в основу настоящего курса.

ГЛАВА 1

ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1.1. Основные положения

Прежде чем дать определение науки *термодинамика*, введём ряд основных понятий. Объектом исследования этой науки являются *термодинамические системы*. Это понятие определяется совокупностью их основных физических особенностей — обязательных признаков таких систем. Перечислим основные из них [1].

1. Это системы большого числа взаимодействующих друг с другом и с внешними полями частиц. Под словом «*частицы*» подразумеваются молекулы, составляющие систему, если она типа газа, как в нижеизложенном курсе. «Большое число» в данном контексте тоже представляет совершенно определённое понятие: это означает, что число частиц N в системе измеряется в масштабе числа Авогадро:

$$N_A = 6,022045... \cdot 10^{23},$$

т. е. количество вещества и его изменение в термодинамических системах определяются в масштабе числа молей $n = N / N_A$ и его долей. С физической точки зрения величина N всегда конечна, следовательно, рассматриваемые системы — это всегда соизмеримые с исследователем системы лабораторных размеров, для которых отношение N / N_A конечно и которые называют *макроскопическими системами*.

Для вычисления количества вещества на основании его массы пользуются понятием *молярная масса*:

$$n = m / M,$$

где m — масса вещества, M — молярная масса вещества.

Молярная масса — это масса, которая приходится на один моль данного вещества, единица измерения [кг/моль]. Молярная масса вещества может быть получена произведением молекулярной массы

этого вещества на количество молекул в одном моле — на число Авогадро. Единица измерения количества вещества — моль.

Для описания макроскопического состояния термодинамической системы естественно использовать и макроскопические параметры, т. е. величины, измеряемые макроскопическими приборами.

2. Для каждой термодинамической системы существует состояние термодинамического равновесия, которого она при фиксированных внешних условиях с течением времени самопроизвольно достигает. Сформулированный тезис составляет так называемое нулевое начало термодинамики.

В приведённой формулировке нулевого начала фигурирует термин *состояние термодинамического равновесия*. Мы будем использовать его для обозначения такого состояния, когда макроскопические параметры не изменяются с течением времени и в системе отсутствуют потоки любого типа. А время, за которое устанавливается состояние равновесия, называется *временем релаксации*. Под *неравновесными состояниями* будем подразумевать состояния, отличающиеся от состояния равновесия.

Параллельно введём понятие *химического равновесия*: в системе, находящейся в *химическом равновесии*, число частиц не меняется. *Химически равновесный и неравновесный газ* характеризуются, соответственно, наличием или отсутствием химического равновесия в газе.

3. Для любой равновесной термодинамической системы существует связь параметров с температурой, называемое *уравнением состояния* данной системы.

4. По отношению к термодинамическим системам справедливы *I, II и III начала термодинамики*, формулировки и математическое описание которых представлены в следующем разделе. Все три начала считаются основными аксиомами термодинамики, а их выполняемость по отношению к какой-либо системе — признаком её термодинамичности.

Введя необходимые понятия, можно сформулировать определение науки «термодинамика». В литературе их приводится немало. Направленности данного учебного пособия и рассматриваемых задач соответствует нижеследующее определение:

Термодинамика — это наука, которая занимается изучением общих свойств термодинамических систем в равновесии, а также общих закономерностей в таких системах при установлении равновесия.

1.2. Начала термодинамики

Рассмотрим процесс изменения внутренней энергии U системы, взаимодействующей с окружающими телами. Тела, не входящие в состав исследуемой системы, будем объединять общим понятием «*окружающая среда*».

Внутренняя энергия является *функцией состояния* системы, т. е. функцией, зависящей от нескольких независимых параметров, которые однозначно определяют состояние термодинамической системы. Абсолютное значение внутренней энергии, заключенной в системе, определить невозможно, можно определить только изменение внутренней энергии ΔU , произошедшее в результате взаимодействия. Изменение внутренней энергии в системе может происходить за счет различных *воздействий* в виде обмена энергией в форме теплоты и работы (работа и теплота не являются энергией или её видом, а являются лишь двумя способами передачи энергии, двумя способами обмена энергией).

В процессе развития науки были установлены виды воздействий и их количественные меры. Опыт показал, что каждому виду воздействия можно однозначно поставить в соответствие величину, которая меняется, если воздействие есть, и остаётся постоянной, если воздействия нет. Такая величина называется *координатой* воздействия. Каждому воздействию также может быть поставлена в соответствие величина, при равенстве которой в системе и окружающей среде воз-

действие не происходит; такая величина называется *потенциалом* воздействия. Мы будем рассматривать механическое деформационное взаимодействие (в виде работы $A_{\text{мех}}$), тепловые взаимодействия (в форме теплоты Q) и химические реакции (в виде работы $A_{\text{хим}}$), происходящие в системе:

$$\Delta U = Q + A_{\text{мех}} + A_{\text{хим}}.$$

Это выражение является одной из форм записи *первого начала термодинамики*, в самом общем виде выражающим закон сохранения и превращения энергии.

Механическое воздействие иллюстрируется на примере сосуда, заполненного газом с невесомым поршнем. Объём газа под поршнем будет меняться в том и только том случае, если существует разность давления в сосуде (P_1) и в окружающей среде (P_2). Давление P будет характеризовать данное воздействие, являться потенциалом, а изменение объёма — меру воздействия или координату ΔV :

если $P_1 \neq P_2 \Rightarrow$ воздействие есть и $\Delta V \neq 0$;

если $P_1 = P_2 \Rightarrow$ воздействия нет и $\Delta V = 0$.

В термодинамике работа считается положительной, если совершается окружающей средой над системой, поэтому $A_{\text{мех}} = -P\Delta V$.

Характеристикой теплового воздействия является температура (тепло передается от более горячего тела с температурой T_1 к более холодному с температурой T_2 до тех пор, пока их температуры не станут одинаковыми). Установить с помощью простых рассуждений, какая величина характеризует меру теплового воздействия, т. е. является «тепловой координатой», не удаётся. Такая физическая величина была установлена в процессе развития науки и получила название *энтропии* s :

если $T_1 \neq T_2 \Rightarrow$ воздействие (обмен теплом) есть и $\Delta S \neq 0$;

если $T_1 = T_2 \Rightarrow$ воздействия (теплообмена) нет и $\Delta S = 0$.

Здесь T — потенциал воздействия. Теплота процесса $Q = Tds$.

Прежде чем продолжить дальнейшие рассуждения, введём некоторые понятия.

Чистое вещество — вещество, состоящее из одинаковых структурных частиц (молекул, атомов и др.). *Индивидуальным веществом* называется чистое вещество в определённом фазовом состоянии (в нашем случае — газовом). Термодинамическая система, состоящая из двух и более индивидуальных веществ (*компонентов*) называется *многокомпонентной*. Если в фазе находится несколько газообразных веществ, это *газовая смесь*. Таким образом, в нашем пособии рассматривается газовая смесь, состоящая из N индивидуальных веществ (*компонентов*).

При протекании химических реакций в системе, в отличие от теплового взаимодействия, легко определяются «химические координаты» — это массы химических компонентов в системе, и сложно — воздействие, приводящее к изменению массы. В процессе развития науки такая величина была установлена и получила название *химический потенциал*:

если $\mu_{i1} \neq \mu_{i2} \Rightarrow$ отсутствие химического равновесия и $d\gamma_i \neq 0$;

если $\mu_{i1} = \mu_{i2} \Rightarrow$ состояние химического равновесия и $d\gamma_i = 0$,

где μ_{i1}, μ_{i2} — химические потенциалы i -го компонента в системе и окружающей среде соответственно.

В данном случае химический потенциал i -го компонента является потенциалом воздействия, а $d\gamma_i$ — изменение концентрации — является координатой воздействия. Отсюда работа:

$$A_{\text{хим}} = \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i,$$

где N — число химических компонентов в системе.

Таким образом, если перейти к малым изменениям состояния системы и к *удельным величинам* (т. е. считать, что масса системы равна одному килограмму), то *первое начало термодинамики* может быть записано в виде:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i. \quad (1.1)$$

Здесь U — внутренняя энергия [Дж/кг]; T — температура [К]; S — энтропия [Дж/(кг·К)]; P — давление [Па]; V — удельный объём [м³/кг]; μ_i — химический потенциал i -го компонента смеси [Дж/моль]; γ_i — мольно-массовая концентрация i -го компонента смеси [моль/кг].

Непосредственным следствием *первого начала термодинамики* является вывод об однозначности внутренней энергии. В состоянии термодинамического равновесия величины, стоящие под дифференциалами в (1.1), не меняются, а, следовательно, температура, давление и химические потенциалы являются однозначными функциями энтропии удельного объёма и мольно-массовых концентраций химических компонентов:

$$T = T(S, V, \vec{\gamma}), \quad P = P(S, V, \vec{\gamma}), \quad \mu_i = \mu_i(S, V, \vec{\gamma}),$$

и, следовательно, если исключить из первых двух выражений энтропию S , то можно получить соотношение:

$$F(P, T, V, \vec{\gamma}) = 0,$$

которое называется *уравнением состояния*. Термодинамика не позволяет находить вид данной зависимости, но накладывает на него определённые требования. Термодинамически допустимыми являются только такие уравнения состояния, для которых выполняется условие:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, \vec{\gamma}} < 0,$$

которое является совершенно естественным с точки зрения механической интерпретации (газ уподобляется упругой пружине) и называется *условием устойчивости равновесного состояния системы*.

Первое начало термодинамики описывает состояние термодинамического равновесия, но не указывает путь перехода системы из неравновесного состояния в равновесное. Для этого существует *второе начало термодинамики*. Опыты показывают, что при любом

неравновесном процессе некоторая часть энергии всегда переходит в тепловую, а, следовательно, энтропия системы возрастает:

$$dS > 0.$$

В отличие от внутренней энергии, энтропия любого вещества может быть вычислена, если воспользоваться постулатом Планка, согласно которому «энтропия правильно образованного кристалла любого индивидуального вещества при абсолютном нуле равна нулю» и вся формальная схема термодинамики является полностью замкнутой. Данное утверждение является формулировкой *третьего начала термодинамики*.

1.3. Термодинамические потенциалы

Использование *термодинамических потенциалов* — это общепринятый язык макроскопической теории при рассмотрении проблем равновесия. Их основные свойства основываются на дифференциальной форме, выражающей I-ое и II-ое начала термодинамики, и на конкретном для каждого потенциала выборе набора макроскопических параметров, с помощью которых фиксируется термодинамическое состояние равновесной системы. Задание какого-либо потенциала для данной конкретной системы эквивалентно заданию полной информации обо всех её термодинамических свойствах.

Перечислим четыре величины размерности энергии, имеющие свойство «потенциальности», связанное с её однозначностью по отношению к переменным, определяющим равновесное состояние системы:

U — внутренняя энергия,

$H = U + PV$ — энтальпия (или теплосодержание),

$F = U - TS$ — свободная энергия (или потенциал Гельмгольца),

$G = F + PV = H - TS$ — термодинамический потенциал Гиббса.

Первое начало термодинамики с использованием указанных термодинамических функций может быть записано в одной из эквивалентных форм. Данные уравнения введены в науку американским физико-химиком, математиком Джозайя Уиллардом Гиббсом и называются фундаментальными уравнениями Гиббса (1839–1903 гг.):

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i, \\
 dH &= dU + PdV + VdP = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i, \\
 dF &= dU - TdS - SdT = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i, \\
 dG &= dH - TdS - SdT = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i.
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

Функции U, H, F, G в термодинамике носят название *характеристических функций* в переменных $(S, V), (S, P), (T, V), (T, P)$, соответственно. Наиболее часто в практических расчётах, а также в рамках этого курса, используется потенциал Гиббса, т. к. он представляет характеристическую функцию в наиболее легко измеряемых термодинамических переменных, таких как давление и температура.

Все характеристические функции являются функциями состояния системы, а, следовательно, выражения (1.2) — полные дифференциалы. Если известен, например, потенциал Гиббса как функция термодинамического состояния, определённого набором параметров состояния $(T, P, \bar{\gamma})$, т. е. задана характеристическая функция $G = G(T, P, \bar{\gamma})$, то термодинамически сопряженные к ним параметры системы автоматически выражаются как функции этих переменных с помощью первых производных этой функции:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \bar{\gamma}}, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \bar{\gamma}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_i} \right)_{P, T, \gamma_j, j \neq i}. \tag{1.3}$$

Термодинамические потенциалы не обособлены друг от друга, они связаны между собой простыми соотношениями. Выразим, к примеру, внутреннюю энергию через потенциал Гиббса:

$$U = F + TS = G - PV + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \bar{\gamma}} - P \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \bar{\gamma}}. \quad (1.4)$$

Кроме этого, очевидно, что:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, \bar{\gamma}} = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \bar{\gamma}}. \quad (1.5)$$

Аналогично, если задана характеристическая функция $F = F(T, V, \bar{\gamma})$, то в этих же переменных будем иметь:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, \bar{\gamma}}, \quad P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, \bar{\gamma}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma_i} \right)_{V, T, \gamma_j, j \neq i}.$$

Если задана характеристическая функция $U = U(S, V, \bar{\gamma})$, то:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \bar{\gamma}}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \bar{\gamma}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial \gamma_i} \right)_{V, S, \gamma_j, j \neq i}.$$

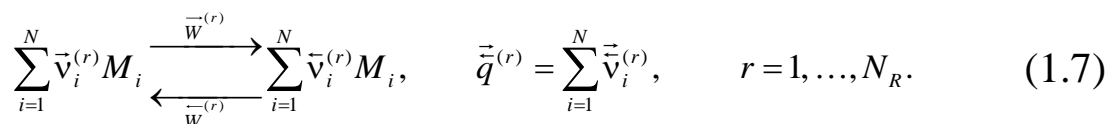
Наконец, если задана функция $H = H(S, P, \bar{\gamma})$, то:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, \bar{\gamma}}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, \bar{\gamma}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial \gamma_i} \right)_{P, S, \gamma_j, j \neq i}.$$

1.4. Представление химической реакции

Для описания химической реакции необходимо знать закономерности её протекания во времени, т. е. её скорость и механизм. Скорость и механизм химических превращений изучает раздел химии *химическая кинетика*.

Будем рассматривать многокомпонентную систему переменного состава из N веществ, в которой протекает N_R реакций вида:

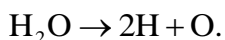


Здесь r — порядковый номер реакции.

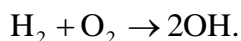
$\bar{v}_i^{(r)}$ — *стехиометрические коэффициенты* — коэффициенты, стоящие перед молекулами веществ в химических уравнениях. В слу-

чае реальных химических реакций стехиометрические коэффициенты являются целыми положительными числами.

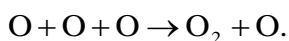
$\vec{q}^{(r)}$ — молекулярность соответствующих элементарных реакций, т. е. число частиц, которые участвуют в элементарном акте химического взаимодействия. *Мономолекулярные реакции* — реакции, в которых происходит химическое превращение одной молекулы (диссоциация, изомеризация и т. д.):



Бимолекулярные реакции — реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении двух частиц (одинаковых или различных):



Тримолекулярные реакции — реакции, элементарный акт которых осуществляется при столкновении трех частиц:



Реакции с молекулярностью более трёх неизвестны.

M_i — символы молекул или атомов химических компонентов.

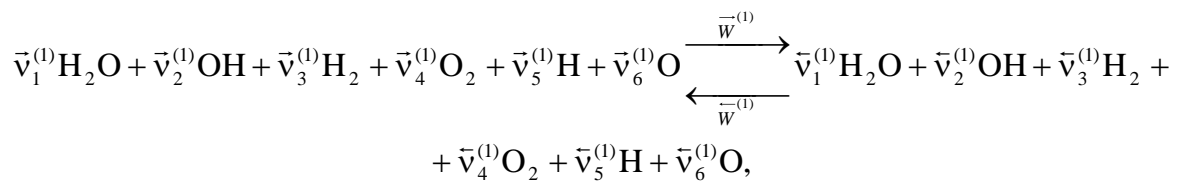
$\vec{W}^{(r)}$ — скорости (r) -ой химической реакции в прямом и обратном направлениях. Эта величина определяет, как изменяются концентрации компонентов реакции с течением времени в единице объёма смеси. Её размерность — [моль/(с·м³)]. Скорость химической реакции — величина всегда положительная, поэтому, если она определяется по исходному веществу, концентрация которого убывает в процессе реакции, то полученное значение умножается ещё на -1 .

Продолжим дальнейшие рассуждения на конкретном примере. Рассмотрим систему, состоящую из шести компонентов ($N = 6$): H_2O , OH , H_2 , O_2 , H , O . Пусть в ней протекает 17 химических реакций ($N_R = 17$, $r = 1, \dots, N_R$) [2]:

Таблица 1.1

$r = 1$	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(1)}} 2\text{OH}$	$r = 10$	$\text{H} + \text{OH} + \text{O} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(10)}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
$r = 2$	$\text{H} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(2)}} \text{OH} + \text{O}$	$r = 11$	$\text{H} + \text{OH} + \text{H} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(11)}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
$r = 3$	$\text{H}_2 + \text{OH} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(3)}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$r = 12$	$2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(12)}} \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$r = 4$	$\text{H}_2 + \text{O} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(4)}} \text{OH} + \text{H}$	$r = 13$	$2\text{H} + \text{OH} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(13)}} \text{H}_2 + \text{OH}$
$r = 5$	$2\text{OH} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(5)}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	$r = 14$	$2\text{H} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(14)}} \text{H}_2 + \text{H}_2$
$r = 6$	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(6)}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$r = 15$	$2\text{H} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(15)}} \text{H}_2 + \text{O}_2$
$r = 7$	$\text{H} + \text{OH} + \text{OH} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(7)}} \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$r = 16$	$2\text{H} + \text{H} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(16)}} \text{H}_2 + \text{H}$
$r = 8$	$\text{H} + \text{OH} + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(8)}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$r = 17$	$2\text{H} + \text{O} \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(17)}} \text{H}_2 + \text{O}$
$r = 9$	$\text{H} + \text{OH} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons{\overleftarrow{W}^{(9)}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$		

Из формулы (1.7) на примере первой реакции из табл. 1.1 ($r = 1$) получаем:



где

$$\vec{v}_3^{(1)} = \vec{v}_4^{(1)} = 1, \quad \vec{v}_1^{(1)} = \vec{v}_2^{(1)} = \vec{v}_4^{(1)} = \vec{v}_5^{(1)} = \vec{v}_6^{(1)} = 0;$$

$$\overset{\leftarrow}{v}_1^{(1)} = \overset{\leftarrow}{v}_3^{(1)} = \overset{\leftarrow}{v}_4^{(1)} = \overset{\leftarrow}{v}_5^{(1)} = \overset{\leftarrow}{v}_6^{(1)} = 0, \quad \overset{\leftarrow}{v}_2^{(1)} = 2.$$

В записи каждой реакции фигурирует $\vec{\bar{W}}^{(r)}$ — скорость химической реакции. Она прямо пропорциональна произведению объёмных концентраций участвующих в ней компонентов и так называемой *константы скорости реакции* $\vec{\bar{K}}^{(r)}(T)$, зависящей от температуры (в общем случае и от давления):

$$\vec{\bar{W}}^{(r)} = \vec{\bar{K}}^{(r)} \prod_i (\rho \gamma_i)^{\vec{\bar{v}}_i^{(r)}}. \quad (1.8)$$

Для нашего примера имеем:

$$\vec{\bar{W}}^{(3)} = \vec{\bar{K}}^{(3)}(T)(\rho \gamma_{H_2})(\rho \gamma_{OH}),$$

$$\vec{\bar{W}}^{(3)} = \vec{\bar{K}}^{(3)}(T)(\rho \gamma_{H_2O})(\rho \gamma_H),$$

$$\vec{\bar{W}}^{(5)} = \vec{\bar{K}}^{(5)}(T)(\rho \gamma_{OH})(\rho \gamma_{OH}),$$

$$\vec{\bar{W}}^{(5)} = \vec{\bar{K}}^{(5)}(T)(\rho \gamma_{H_2O})(\rho \gamma_O),$$

$$\vec{\bar{W}}^{(6)} = \vec{\bar{K}}^{(6)}(T)(\rho \gamma_H)(\rho \gamma_{OH})(\rho \gamma_{H_2O}),$$

$$\vec{\bar{W}}^{(6)} = \vec{\bar{K}}^{(6)}(T)(\rho \gamma_{H_2O})(\rho \gamma_{H_2O}) \dots \text{и т. д.}$$

Размерность $\vec{\bar{W}}^{(r)}$ — [моль/(с·м³)]. При этом, в зависимости от молекулярности реакции, в правой части выражения (1.8) стоит произведение одного, двух или трёх множителей. Следовательно, размерность константы скорости реакции $\vec{\bar{K}}^{(r)}(T)$ переменная, а именно:

$$\left[\frac{(\text{моль/м}^3)^{\vec{\bar{q}}^{(r)}-1}}{\text{с}} \right],$$

где $\vec{\bar{q}}^{(r)}$ — молекулярность реакции.

Для аппроксимации температурной зависимости констант скоростей прямых реакций используется обобщённая формула Аррениуса:

$$\vec{\bar{K}}(T) = AT^n \exp\left(-\frac{E}{T}\right). \quad (1.9)$$

A , n , E — некоторые постоянные величины, индивидуальные для каждой реакции, их значения, заимствованные из [2], представлены в табл. 1.2. О выборе константы скорости реакции в обратном направлении будет сказано ниже в разделе 1.6.

Таблица 1.2

Реакция	$\vec{q}^{(r)}$	$A, \left[\frac{(\text{МОЛЬ/М}^3)^{\vec{q}^{(r)}-1}}{\text{с}} \right]$	n	E, K
$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	2	$1,700 \cdot 10^7$	0	24044
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}$	2	$1,987 \cdot 10^8$	0	8456
$\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2	$1,024 \cdot 10^2$	1,6	1660
$\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	2	$5,119 \cdot 10^{-2}$	2,67	3163
$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	2	$1,506 \cdot 10^3$	1,14	50
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3	$2,212 \cdot 10^{16}$	-2,0	0
$2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	3	$9,791 \cdot 10^{10}$	-0,6	0

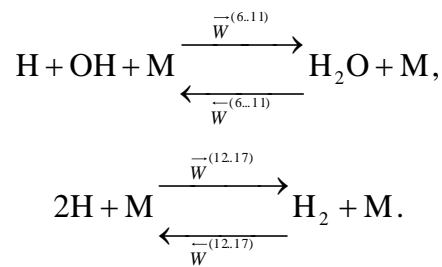
Найдём теперь $W_{\text{H}_2\text{O}}$ — число молей воды, образующихся в реакциях из табл. 1.1 в кубическом метре смеси в единицу времени, умножая при этом на -1 скорости химических реакций, определяемых по исходному веществу H_2O , концентрация которого убывает в процессе соответствующей реакции, где молекула воды принимает участие:

$$\begin{aligned}
 W_{\text{H}_2\text{O}} = & 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(3)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(3)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(5)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(5)} + 2 \cdot \overleftarrow{W}^{(6)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(6)} - 2 \cdot \overleftarrow{W}^{(6)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(6)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(7)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(7)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(8)} - \\
 & - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(8)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(9)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(9)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(10)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(10)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(11)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(11)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(12)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(12)} - 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(12)} + 1 \cdot \overleftarrow{W}^{(12)} = \\
 & = \sum_{r=1}^{N_R} \left(\overrightarrow{v}_{\text{H}_2\text{O}}^{(r)} - \overleftarrow{v}_{\text{H}_2\text{O}}^{(r)} \right) \left(\overleftarrow{W}^{(r)} - \overrightarrow{W}^{(r)} \right).
 \end{aligned}$$

Тогда выражение для числа молей i -го компонента, образующихся в реакциях (1.7) в кубическом метре смеси в единицу времени, примет следующий вид:

$$W_i = \sum_{r=1}^{N_R} \left(\overrightarrow{v}_i^{(r)} - \overleftarrow{v}_i^{(r)} \right) \left(\overleftarrow{W}^{(r)} - \overrightarrow{W}^{(r)} \right), \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.10)$$

Внимательное изучение последних двенадцати реакций табл. 1.1 позволяет ввести обозначение добавки $M = \{H_2O, OH, H_2, O_2, H, O\}$, с помощью которого их можно записать в более компактном виде:



Если в выражении для W_{H_2O} раскрыть все скорости в соответствии с (1.8), то можно заметить, что множители $\overrightarrow{K}^{(6..11)}(T)(\rho\gamma_H)(\rho\gamma_{OH})$ и $\overleftarrow{K}^{(6..11)}(T)(\rho\gamma_{H_2O})$ выносятся за скобки в соответствующих суммах по направлению реакции, если учесть, что константы скорости $\overrightarrow{K}^{(6..11)}$ равны между собой (аналогично для $\overleftarrow{K}^{(6..11)}$):

$$\begin{aligned} W_{H_2O} = & \overrightarrow{K}^{(3)}(T)(\rho\gamma_{H_2})(\rho\gamma_{OH}) - \overleftarrow{K}^{(3)}(T)(\rho\gamma_{H_2O})(\rho\gamma_H) + \overrightarrow{K}^{(5)}(T)(\rho\gamma_{OH})(\rho\gamma_{OH}) - \overleftarrow{K}^{(5)}(T)(\rho\gamma_{H_2O})(\rho\gamma_O) + \\ & + \overrightarrow{K}^{(6..11)}(T)(\rho\gamma_H)(\rho\gamma_{OH})(\gamma_{H_2O} + \gamma_{OH} + \gamma_{H_2} + \gamma_{O_2} + \gamma_H + \gamma_O) - \overleftarrow{K}^{(6..11)}(T)(\rho\gamma_{H_2O})(\gamma_{H_2O} + \gamma_{OH} + \gamma_{H_2} + \gamma_{O_2} + \gamma_H + \gamma_O). \end{aligned}$$

Механизм химических превращений в компактном виде представлен в табл. 1.3. В результате, его запись стала короче, число реакций в нём формально стало равным $N_R = 5 + (12/6) = 7$. При этом концентрация добавки M есть сумма концентраций веществ в рассматриваемой смеси:

$$\gamma_M = \gamma_{H_2O} + \gamma_{OH} + \gamma_{H_2} + \gamma_{O_2} + \gamma_H + \gamma_O = \sum_{i=1}^N \gamma_i.$$

Таблица 1.3

$r = 1$	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(1)}]{\overrightarrow{W}^{(1)}} 2\text{OH}$	$r = 5$	$2\text{OH} \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(5)}]{\overrightarrow{W}^{(5)}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}$
$r = 2$	$\text{H} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(2)}]{\overrightarrow{W}^{(2)}} \text{OH} + \text{O}$	$r = 6$	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(6)}]{\overrightarrow{W}^{(6)}} \text{H}_2\text{O} + \text{M}$
$r = 3$	$\text{H}_2 + \text{OH} \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(3)}]{\overrightarrow{W}^{(3)}} \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$r = 7$	$2\text{H} + \text{M} \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(7)}]{\overrightarrow{W}^{(7)}} \text{H}_2 + \text{M}$
$r = 4$	$\text{H}_2 + \text{O} \xrightleftharpoons[\overleftarrow{W}^{(4)}]{\overrightarrow{W}^{(4)}} \text{OH} + \text{H}$		

1.5. Условие химического равновесия

Состояние термодинамического равновесия отвечает точке минимума соответствующей характеристической функции. При достижении системой термодинамического равновесия именно тот термодинамический потенциал обладает экстремальными свойствами, который является характеристической функцией относительно переменных, условно зафиксированных как параметры конечного равновесного состояния. В состоянии термодинамического равновесия должно выполняться условие химического равновесия (состав смеси не меняется):

$$\sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i = 0. \quad (1.11)$$

W_i — это ни что иное как $\rho \frac{d\gamma_i}{dt}$. Подставим $d\gamma_i = W_i \frac{dt}{\rho}$ в (1.11),

используя (1.10) и сокращая на $\frac{dt}{\rho}$:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \sum_{r=1}^{N_R} \left(\overrightarrow{v}_i^{(r)} - \overleftarrow{v}_i^{(r)} \right) \left(\overleftarrow{W}^{(r)} - \overrightarrow{W}^{(r)} \right) = 0.$$

Меняем порядок суммирования:

$$\sum_{r=1}^{N_R} \left(\overleftarrow{W}^{(r)} - \overrightarrow{W}^{(r)} \right) \sum_{i=1}^N \mu_i \left(\overrightarrow{v}_i^{(r)} - \overleftarrow{v}_i^{(r)} \right) = 0.$$

Отсюда получаем:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i \left(\overrightarrow{v}_i^{(r)} - \overleftarrow{v}_i^{(r)} \right) = 0, \quad r = 1, \dots, N_R. \quad (1.12)$$

Последнее выражение — это другая запись условия химического равновесия (1.11), формулировка так называемого *принципа постадийного согласования*. Дело в том, что в состоянии термодинамического равновесия мы предполагаем, что все химические реакции протекают равновесно, а количество независимых реакций не должно превышать количества веществ в системе, т. е. для каждой химической реакции из (1.7) выполняется условие (1.11). Например, в нашем случае при $r=1: (\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{OH})$ согласно (1.12) химические потенциалы μ_i связаны соотношением:

$$\mu_{\text{H}_2} + \mu_{\text{O}_2} = 2\mu_{\text{OH}}.$$

Нами подразумевается, что в состоянии термодинамического равновесия в системе может протекать любой набор химических реакций между компонентами смеси. При этом число независимых реакций (реакций, которых нельзя представить виде линейной комбинации других) не может превышать количество веществ в системе. Заведомо удовлетворяющий этому условию набор реакций состоит, например, из реакций образования содержащихся в смеси веществ: $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O}$, $\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}$ и т. д.

Если в качестве независимого набора реакций выбраны реакции образования i -го элемента, то система (1.12) может быть записана в виде:

$$\mu_i = \sum_{K=1}^{N_e} A_K^i \tilde{\mu}_K, \quad i = 1, \dots, N. \quad (1.13)$$

Здесь N_e — количество элементов. В нашем случае элементарными частицами, из которых состоят компоненты смеси, являются атомы О и Н. Соответственно, их количество $N_e = 2$; $\tilde{\mu}_K$ — химический

потенциал K -го элемента; A_K^i — матрица состава (количество атомов K -го элемента в i -ом веществе). Для нашего примера рассматриваемой смеси матрица состава выглядит следующим образом:

	H ₂ O	ОН	H ₂	O ₂	Н	О
О	1	1	0	2	0	1
Н	2	1	2	0	1	0

A_2^3 — число атомов Н в веществе H₂

Распишем подробно выражение (1.13):

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\tilde{\mu}_{\text{H}} + \tilde{\mu}_{\text{O}},$$

$$\mu_{\text{ОН}} = \tilde{\mu}_{\text{H}} + \tilde{\mu}_{\text{O}},$$

$$\mu_{\text{H}_2} = 2\tilde{\mu}_{\text{H}} + 0 \cdot \tilde{\mu}_{\text{O}},$$

$$\mu_{\text{O}_2} = 0 \cdot \tilde{\mu}_{\text{H}} + 2\tilde{\mu}_{\text{O}},$$

$$\mu_{\text{H}} = \tilde{\mu}_{\text{H}} + 0 \cdot \tilde{\mu}_{\text{O}},$$

$$\mu_{\text{O}} = 0 \cdot \tilde{\mu}_{\text{H}} + \tilde{\mu}_{\text{O}}.$$

Если подставить (1.13) в (1.12), то получим:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \sum_{K=1}^{N_e} A_K^i \tilde{\mu}_K &= \sum_{K=1}^{N_e} \tilde{\mu}_K \sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) A_K^i = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^{(r)} A_K^i &= \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^{(r)} A_K^i, \quad K = 1, \dots, N_e, r = 1, \dots, N_R. \end{aligned}$$

Например, для $r = 1$ и $K = 2$:

$$0 \cdot 2 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 0 \cdot 2 + 2 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0, \text{ т. е. } 2 = 2.$$

Необходимо заметить, что в изолированной системе при протекании химических реакций при отсутствии ядерных превращений сохраняется число элементарных частиц — элементный состав:

$$\sum_{i=1}^N A_K^i \gamma_i = \gamma_K^o, \quad K = 1, \dots, N_e. \quad (1.14)$$

Здесь γ_K^o — количество молей K -го элемента в смеси. Например, для $K = 1$ выражение (1.14) раскроется следующим образом:

$$1\gamma_{\text{H}_2\text{O}} + 1\gamma_{\text{OH}} + 0\gamma_{\text{H}_2} + 2\gamma_{\text{O}_2} + 0\gamma_{\text{H}} + 1\gamma_{\text{O}} = \gamma_0.$$

Уравнения (1.14) устанавливают зависимость N концентраций и двух термодинамических величин, связанных уравнением состояния от N_e параметров $\tilde{\mu}_K$. Таким образом, задача расчёта *равновесного состава* при заданных двух термодинамических величинах (предмет обсуждения последующих глав) может быть сведена к решению системы из N_e уравнений (1.14), в которой величины γ_i рассматриваются как неявно заданные функции $\tilde{\mu}_K$:

$$\gamma_i = \gamma_i(\tilde{\mu}_K), K=1, \dots, N_e.$$

Необходимо отметить, что в качестве независимых переменных могут выступать химические потенциалы произвольных веществ, входящих в смесь; главное, чтобы получаемая система уравнений типа (1.13) была линейно независимой.

Очевидно, что в состоянии равновесия все величины W_i должны равняться нулю. Данный факт указывает на то, что скорости химических реакций не могут быть произвольными, а должны подбираться с учётом выполнения условия (1.12) в состоянии химического равновесия.

1.6. Термодинамические свойства отдельных веществ

Перейдём к конкретной модели термодинамики и химической кинетики. Будем рассматривать смесь, в которой все вещества находятся в идеальном газовом состоянии. При математическом моделировании термодинамические данные должны представлять систему взаимно согласованных величин. Это означает, что эти величины должны удовлетворять термодинамическим тождествам (см. раздел 1.3), которые являются следствиями начал термодинамики.

Истинные значения энтальпии (аналогично, как и внутренней энергии) неизвестны. Можно только определить их изменение в том или ином процессе. Поскольку энтальпия и внутренняя энергия связаны между собой соотношением $H = U + PV$, то достаточно ввести

систему отсчёта только для энтальпии. Поэтому в современных справочниках термодинамических свойств веществ используется *система отсчёта энтальпий*, согласно которой считается, что энтальпии образования простых веществ, находящихся в стандартном состоянии ($T_0 = 298,15 \text{ К}$, $P_0 = 101325 \text{ Па}$) равны нулю, а для всех прочих веществ энтальпии определяются из реакций образования данного вещества из простых в стандартных условиях. В пособии используются данные из справочника [3]. В данном разделе в соответствии с [3] рассматриваются молярные термодинамические величины, т. е. отнесённые к одному молю вещества. Свойства веществ в стандартных состояниях обозначаются надстрочным индексом 0.

Для описания термодинамических свойств отдельного вещества достаточно знать:

– $\Delta_f H^0(T_0)$ — энтальпию (тепловой эффект) образования вещества при стандартных условиях из простых веществ (справочные данные);

– $S(T_0, P_0)$ — энтропию вещества в стандартном состоянии (справочные данные);

– $C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ — зависимость изобарной теплоёмкости от температуры (в случае идеального газа теплоёмкость не зависит от давления);

– уравнение состояния $PV = RT$.

Остановимся подробнее на этих четырех пунктах.

Можно показать, что для идеального газа $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \equiv 0$, т. е. энтальпия является функцией только температуры и может быть представлена в виде

$$H(T) = \Delta_f H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT = \Delta_f H^0(T_0) + [H(T) - H^0(T_0)]. \quad (1.15)$$

Другими словами, энтальпия любого вещества при температуре T будет равна количеству теплоты, которое необходимо подвести в изобарном процессе, чтобы из чистых химических элементов при температуре T_0 получить данное вещество и нагреть его от температуры T_0 до температуры T . $H^0(T_0)$ — теплота образования вещества при $T = 0$ К.

В справочнике для различных индивидуальных веществ представлены величины: $\Delta_f H^0(T_0)$ и *избыточная энтальпия* $[H(T) - H^0(0)]$. *Избыточная энтальпия* $[H(T) - H^0(T_0)]$ в таблицах индивидуальных веществ не приводится, но её можно легко получить, прибавив и отняв к ней $H^0(0)$. Тогда получим соотношение:

$$[H(T) - H^0(T_0)] = [H(T) - H^0(0)] - [H(T_0) - H^0(0)],$$

в котором выражения в квадратных скобках являются справочными данными. $[H(T_0) - H^0(0)]$ — это ни что иное, как $[H(T) - H^0(0)]$ при $T = T_0$.

Между энтропией и теплоёмкостью при постоянном давлении есть связь с их значениями при стандартном состоянии. Установим её:

$$G = H - TS \Rightarrow TS = H - G,$$

$$(TS)'_T|_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P,$$

$$S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + S.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}. \quad (1.16)$$

Соотношение (1.16) позволяет по измеренным значениям теплоёмкости, используя третье начало термодинамики, получить стандартное значение энтропии:

$$S(T_0, P_0) = \int_0^{T_0} \frac{C_P}{T} dT. \quad (1.17)$$

Из третьего начала термодинамики и (1.16) – (1.17) следует, что теплоёмкости веществ стремятся к нулю при стремлении к нулю температуры, причём пропорционально T^n , с показателем степени n больше единицы.

Для идеального газа справедливо термическое уравнение состояния Менделеева-Клапейрона:

$$PV = RT. \quad (1.18)$$

В том случае если известны все пункты, можно получить выражение для потенциала Гиббса вещества. Выведем его.

Используя (1.5) и (1.18), можно записать:

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}, \quad (1.19)$$

Из второго начала термодинамики, (1.16), (1.17) и (1.19) имеем:

$$dS(P, T) = \frac{\partial S}{\partial P} dP + \frac{\partial S}{\partial T} dT.$$

Проинтегрировав это выражение, получим зависимость молярной энтропии от температуры и давления:

$$\begin{aligned} S(P, T) &= S(P_0, T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP = S(P_0, T_0) + S(P_0, T) - S(P_0, T_0) - R \ln P + R \ln P_0 = \\ &= S(P_0, T) - R \ln \frac{P}{P_0}. \end{aligned}$$

Для обозначения величины $S(P_0, T)$ в соответствии со справочником [3] будем использовать $S^0(T)$. В конечном итоге:

$$S(P, T) = S^0(T) - R \ln \frac{P}{P_0}. \quad (1.20)$$

Используя (1.20), запишем:

$$G(P, T) = H(T) - TS(P, T) = H(T) - TS^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}.$$

Введём обозначение:

$$G^0(T) = H(T) - TS^0(T). \quad (1.21)$$

Тогда выражение для потенциала Гиббса отдельного компонента будет иметь вид:

$$G(P,T) = G^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}, \quad (1.22)$$

где $R=8,3144$ Дж/(моль·К) — универсальная газовая постоянная; $G^0(T)$ — стандартный молярный потенциал Гиббса отдельного вещества.

Наличие информации о виде потенциала Гиббса при известных давлении и температуре позволяет рассчитать все термодинамические свойства вещества. В справочной литературе приводятся полиномиальные аппроксимационные формулы для приведённого стандартного потенциала $\Phi^0(T)$, который связан с $G^0(T)$ по формуле:

$$G^0(T) = \Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] - T\Phi^0(T), \quad (1.23)$$

где $H^0(0)$ — стандартная энтальпия $H(T)$ при абсолютном нуле, $H^0(T_0)$ — стандартная энтальпия $H(T)$ при $T = T_0$. Для задания $\Phi^0(x)$ ($x = 10^{-4}T$), мы применяем полиномы из справочника [3]:

$$\Phi^0(x) = \varphi_0 + \varphi_{\ln} \ln(x) + \varphi_{-2}x^{-2} + \varphi_{-1}x^{-1} + \varphi_1x + \varphi_2x^2 + \varphi_3x^3. \quad (1.24)$$

Здесь $\varphi_i, i = \ln, -2, \dots, 3$ — числовые коэффициенты, индивидуальные для каждого вещества, которые могут быть рассчитаны, если известны зависимость теплоёмкости от температуры, энтальпия образования и стандартная энтропия (то, с чего мы начали текущий раздел).

Получим выражения для $H(T)$, $S^0(T)$, $C_p(T)$. Продифференцировав (1.21) и воспользовавшись (1.16), имеем:

$$\frac{\partial G^0(T)}{\partial T} = \frac{\partial H(T)}{\partial T} - T \frac{\partial S^0(T)}{\partial T} - S^0(T) = -S^0(T).$$

Подставим полученное выражение для стандартной молярной энтропии в (1.21) и, выразив из него энтальпию, воспользовавшись (1.23), (1.24), получим:

$$\begin{aligned}
H(T) &= G^0(T) - T \frac{\partial G^0(T)}{\partial T} = G^0(T) + T \left[\Phi^0(T) + T \frac{\partial \Phi^0(T)}{\partial T} \right] = \\
&= G^0(T) + T \Phi^0(T) + T^2 \frac{\partial \Phi^0(T)}{\partial T} = \Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] + \\
&+ T^2 \times \left[\varphi_{\ln} \frac{1}{T} - 2\varphi_{-2} (10^{-4})^{-2} T^{-3} - \varphi_{-1} (10^{-4})^{-1} T^{-2} + \varphi_1 10^{-4} + 2\varphi_2 (10^{-4})^2 T + 3\varphi_3 (10^{-4})^3 T^2 \right] = \\
&= \Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] + \varphi_{\ln} T - 2\varphi_{-2} (10^{-4})^{-2} T^{-1} - \varphi_{-1} (10^{-4})^{-1} + \varphi_1 10^{-4} T^2 + \\
&+ 2\varphi_2 (10^{-4})^2 T^3 + 3\varphi_3 (10^{-4})^3 T^4 = |T = x \cdot 10^4| = \Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] + \\
&+ \varphi_{\ln} 10^4 x - 2\varphi_{-2} (10^4) x^{-1} - \varphi_{-1} 10^4 + \varphi_1 10^4 x^2 + 2\varphi_2 10^4 x^3 + 3\varphi_3 10^4 x^4.
\end{aligned}$$

Аналогично:

$$\begin{aligned}
S^0(T) &= -\frac{\partial G^0(T)}{\partial T} = \Phi^0(T) + T \frac{\partial \Phi^0(T)}{\partial T} = \Phi^0(T) + T \times \\
&\times \left[\varphi_{\ln} \frac{1}{T} - 2\varphi_{-2} (10^{-4})^{-2} T^{-3} - \varphi_{-1} (10^{-4})^{-1} T^{-2} + \varphi_1 10^{-4} + 2\varphi_2 (10^{-4})^2 T + 3\varphi_3 (10^{-4})^3 T^2 \right] = \\
&\varphi_0 + \varphi_{\ln} \ln(10^{-4} T) + \varphi_{-2} (10^{-4} T)^{-2} + \varphi_{-1} (10^{-4} T)^{-1} + \varphi_1 (10^{-4} T) + \varphi_2 (10^{-4} T)^2 + \varphi_3 (10^{-4} T)^3 + \\
&+ \varphi_{\ln} - 2\varphi_{-2} (10^{-4})^{-2} T^{-2} - \varphi_{-1} (10^{-4})^{-1} + \varphi_1 10^{-4} T + 2\varphi_2 (10^{-4})^2 T^2 + 3\varphi_3 (10^{-4})^3 T^3 = \\
&= |T = x \cdot 10^4| = \varphi_{\ln} (1 + \ln(x)) - \varphi_{-2} x^{-2} + \varphi_0 + 2\varphi_1 x^1 + 3\varphi_2 x^2 + 4\varphi_3 x^3.
\end{aligned}$$

И наконец,

$$\begin{aligned}
C_p(T) &= \frac{\partial H(T)}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (\Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] + \varphi_{\ln} T - 2\varphi_{-2} (10^{-4})^{-2} T^{-1} - \\
&- \varphi_{-1} (10^{-4})^{-1} + \varphi_1 10^{-4} T^2 + 2\varphi_2 (10^{-4})^2 T^3 + 3\varphi_3 (10^{-4})^3 T^4) = |T = x \cdot 10^4| = \\
&\varphi_{\ln} + 2\varphi_{-2} x^{-2} + 2\varphi_1 x + 6\varphi_2 x^2 + 12\varphi_3 x^3.
\end{aligned}$$

Запишем итоговые выражения:

$$\begin{aligned}
H(T) &= \Delta_f H^0(T_0) - [H^0(T_0) - H^0(0)] + \varphi_{\ln} 10^4 x - 2\varphi_{-2} (10^4) x^{-1} - \varphi_{-1} 10^4 + \\
&+ \varphi_1 10^4 x^2 + 2\varphi_2 10^4 x^3 + 3\varphi_3 10^4 x^4. \quad (1.25)
\end{aligned}$$

$$S^0(T) = \varphi_{\ln} (1 + \ln(x)) - \varphi_{-2} x^{-2} + \varphi_0 + 2\varphi_1 x^1 + 3\varphi_2 x^2 + 4\varphi_3 x^3. \quad (1.26)$$

$$C_p(T) = \varphi_{\ln} + 2\varphi_{-2} x^{-2} + 2\varphi_1 x + 6\varphi_2 x^2 + 12\varphi_3 x^3. \quad (1.27)$$

В справочнике под редакцией Глушко для одного моля каждого индивидуального вещества в стандартном состоянии в зависимости от температуры приводятся таблицы величин в интервале от 100 К до

6000 К. А значения для $\varphi_i, i = \ln, -2, \dots, 3$ — в интервале от 500 К до 6000 К. Следовательно, в интервале от 100 К до 500 К значения коэффициентов необходимо восстанавливать по табличным данным, например, методом наименьших квадратов. Причём, методом наименьших квадратов можно восстановить только коэффициенты в полиноме для теплоёмкости $\varphi_{\ln}, \varphi_{-2}, \varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$. Недостающие коэффициенты φ_0, φ_{-1} могут быть получены из (1.26) – (1.25), если воспользоваться значениями энтропии и энтальпии при $T = T_0$ соответственно. Важно отметить, что полученные полиномы для температур в интервале от 100 К до 500 К обязательно должны стыковаться (т. е. иметь равные значения при $T = 500$ К) с полиномами для температур в интервале от 500 К до 6000 К.

При выходе за диапазон 100 – 6000 К будем предполагать, что теплоёмкость остаётся постоянной и равна значению при температуре на ближайшей границе диапазона:

$$C_p(T) = C_p(T_\Gamma) = \varphi_{\ln}, T > T_{\Gamma 1}, T < T_{\Gamma 2}.$$

Здесь $T_{\Gamma 1}, T_{\Gamma 2}$ — верхнее и нижнее значение температуры, соответственно, T_Γ — обобщённое обозначение температуры на границе диапазона (верхней или нижней). Тогда выражения для энтальпии и энтропии при $T > T_{\Gamma 1}, T < T_{\Gamma 2}$ примут вид:

$$H(T) = H(T_\Gamma) + \int_{T_\Gamma}^T C_p dT = H(T_\Gamma) + C_p(T_\Gamma)[T - T_\Gamma],$$

$$S^0(T) = S^0(T_\Gamma) + \int_{T_\Gamma}^T \frac{C_p}{T} dT = S^0(T_\Gamma) + C_p(T_\Gamma) \ln \frac{T}{T_\Gamma}.$$

1.7. Термодинамические свойства смеси идеальных газов

Итак, мы получили выражение (1.22) для потенциала Гиббса отдельного компонента. Для смеси идеальных газов справедлив *закон Дальтона*: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений, т. е. $P_i = P x_i$, где x_i — мольная доля i -го компонента:

$$x_i = \gamma_i / \sum_{j=1}^N \gamma_j.$$

Тогда молярный потенциал Гиббса отдельного компонента в этой смеси запишется следующим образом:

$$G_i(P_i, T) = G_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0},$$

а удельный потенциал Гиббса смеси в виде:

$$G(P, T, \bar{\gamma}) = \sum_{i=1}^N \gamma_i (G_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0}). \quad (1.28)$$

Уравнение состояния смеси идеальных газов имеет вид:

$$PV = RT \sum_{i=1}^N \gamma_i. \quad (1.29)$$

В соответствии с изложенным выше, прочие термодинамические величины могут быть выражены через потенциал Гиббса (1.28) и его частные производные.

Энтропия:

$$\begin{aligned} S(P, T, \bar{\gamma}) &= - \left. \frac{\partial G(P, T, \bar{\gamma})}{\partial T} \right|_{P, \bar{\gamma}} \Rightarrow \\ \Rightarrow S(P, T, \bar{\gamma}) &= \sum_{i=1}^N \gamma_i \left[S_i^0(T) - R \ln \left(\frac{P \gamma_i}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Энтальпия:

$$\begin{aligned} H_i(T) &= G_i^0(T) + T S_i^0(T) = G_i^0(T) - T \frac{\partial G_i^0(T)}{\partial T}, \\ H(T, \bar{\gamma}) &= G(P, T, \bar{\gamma}) - T \left. \frac{\partial G(P, T, \bar{\gamma})}{\partial T} \right|_{P, \bar{\gamma}} \Rightarrow \\ \Rightarrow H(T, \bar{\gamma}) &= \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i(T). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Изобарная теплоёмкость:

$$C_p(T, \bar{\gamma}) = \frac{\partial H(T, \bar{\gamma})}{\partial T} = \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{\partial H_i(T)}{\partial T}, \quad (1.32)$$

Химический потенциал k -го компонента:

$$\begin{aligned}
\mu_k(P, T, \bar{\gamma}) &= \left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_k} \right)_{P, T, \gamma_j, k \neq j} = G_k^0(T) + RT \ln \left| \frac{P \gamma_k}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right| + \gamma_k RT \left(\ln \left| \frac{P \gamma_k}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right| \right)_{\gamma_k} + \\
&+ \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \gamma_i \left(G_i^0(T) + RT \ln \left| \frac{P \gamma_i}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right| \right) \right)_{\gamma_k} = G_k^0(T) + RT \ln \left| \frac{P \gamma_k}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right| + \gamma_k RT \left(\frac{1}{\gamma_k} - \frac{1}{\sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) - \\
&- \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \frac{\gamma_i RT}{\sum_{j=1}^N \gamma_j} = G_k^0(T) + RT \ln \left| \frac{P \gamma_k}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right| + RT - \frac{\gamma_k RT}{\sum_{j=1}^N \gamma_j} - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \frac{\gamma_i RT}{\sum_{j=1}^N \gamma_j} \Rightarrow \\
\Rightarrow \mu_k(P, T, \bar{\gamma}) &= G_k^0(T) + RT \ln \left| \frac{P \gamma_k}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right|, \quad k = 1, \dots, N.
\end{aligned} \tag{1.33}$$

1.8. Константа равновесия химической реакции

Как уже отмечалось, в состоянии термодинамического равновесия концентрации всех компонентов остаются неизменными, и, следовательно, должно выполняться условие:

$$W_i(P, T, \bar{\gamma}) = \sum_{(r)} (\bar{v}_i^{(r)} - \tilde{v}_i^{(r)}) (\bar{W}^{(r)} - \tilde{W}^{(r)}) = 0, \quad i = 1, \dots, N.$$

В соответствии с принципом постадийного согласования (1.12), каждое слагаемое в сумме в состоянии термодинамического равновесия должно равняться нулю, т. е. $\bar{W}^{(r)} = \tilde{W}^{(r)}$. Тогда имеем:

$$\begin{aligned}
\bar{K}^{(r)}(T) \prod_{i=1}^N (\rho \gamma_i)^{\bar{v}_i^{(r)}} &= \tilde{K}^{(r)}(T) \prod_{i=1}^N (\rho \gamma_i)^{\tilde{v}_i^{(r)}}, \quad r = 1, \dots, N_R, \\
\frac{\bar{K}^{(r)}}{\tilde{K}^{(r)}} &= \prod_{i=1}^N (\rho \gamma_i)^{(\bar{v}_i^{(r)} - \tilde{v}_i^{(r)})}, \quad r = 1, \dots, N_R.
\end{aligned} \tag{1.34}$$

С другой стороны, в состоянии термодинамического равновесия для каждой реакции выполняется условие (1.12). Подставляя выражение химического потенциала μ_i из (1.33) в (1.12), получаем:

$$\begin{aligned}
\sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \left[RT \ln \left(\frac{P \gamma_i}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) + G_i^0(T) \right] &= \sum_{i=1}^N \left[\ln \left(\frac{\rho RT \gamma_i}{P_0} \right)^{(\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)})} + (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \frac{G_i^0(T)}{RT} \right] = \\
&= \sum_{i=1}^N \left[\ln(\rho \gamma_i)^{(\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)})} + \ln \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{(\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)})} + (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \frac{G_i^0(T)}{RT} \right] = 0.
\end{aligned}$$

Отсюда получим:

$$\prod_{i=1}^N (\rho \gamma_i)^{(\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)})} = \exp \left[\sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \left(\frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{RT}{P_0} \right) \right], \quad r = 1, \dots, N_R. \quad (1.35)$$

Используя (1.34) и (1.35), получаем связь между константами скоростей прямых и обратных реакций:

$$\frac{\bar{K}^{(r)}}{\bar{K}^{(r)}} = \exp \left[\sum_{i=1}^N (\vec{v}_i^{(r)} - \vec{v}_i^{(r)}) \left(\frac{G_i^0(T)}{RT} + \ln \frac{RT}{P_0} \right) \right], \quad r = 1, \dots, N_R. \quad (1.36)$$

Необходимо отметить, что использование соотношения (1.36), в котором все величины $G_i^0(T)$ заданы в одной и той же системе отсчёта термодинамических величин, гарантируют заведомую неотрицательность вклада в производство энтропии для каждой пары реакций (1.7). Тем самым исключается возможность существования в рассматриваемой модели химической кинетики каких-либо нефизических свойств.

ГЛАВА 2

ЗАДАЧИ РАСЧЁТА ХИМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Задачи расчёта равновесного состава газовых смесей

На данном этапе мы обладаем набором знаний, достаточным для решения задачи расчёта равновесного состава газовых смесей. Для удобства восприятия информации в данной главе основным формулам, которые будут здесь использоваться и уже пронумерованы в предыдущей главе, будут присваиваться другие номера. Итак, перейдём к постановке задачи.

Пусть задана закрытая система, про которую известно, что в ней остаются неизменными:

- 1) пара термодинамических параметров: (V, T) ; (V, E) ; (P, T) ; (P, H) ; (S, H) или др.
- 2) содержание элементов: $\gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e$, [моль/кг], N_e — число атомов.

Ставится задача определить равновесный состав, т. е. концентрации $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ (N — число рассматриваемых веществ), удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия.

Если система замкнутая, то количество атомов k -го элемента в системе должно оставаться неизменным, т. е. выполняется закон сохранения элементного состава:

$$\sum_{i=1}^N A_k^i \gamma_i = \gamma_k^0, \quad k = 1, \dots, N_e. \quad (2.1)$$

Пусть система заполнена смесью идеальных газов. Запишем условие химического равновесия:

$$\mu_i = \sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \tilde{\mu}_k, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.2)$$

Применим формулу, выведенную в предыдущей главе:

$$\mu_i(P, T, \bar{\gamma}) = \left(\frac{\partial G}{\partial \gamma_i} \right)_{P, T, \gamma_j, i \neq j} = RT \ln \left(\frac{P \gamma_i}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) + G_i^0(T).$$

Перепишем условие химического равновесия (2.2):

$$\mu_i(P, T, \bar{\gamma}) = RT \ln \left(\frac{P \gamma_i}{P_0 \sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) + G_i^0(T) = \sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \tilde{\mu}_k, \quad i = 1, \dots, N. \quad (2.3)$$

Используя соотношение (2.2) и $P = \rho RT \sum_{i=1}^N \gamma_i$, а также поделив полученное выражение на RT , имеем:

$$\frac{\mu_i(P, T, \bar{\gamma})}{RT} = \ln \left(\frac{\rho RT \gamma_i}{P_0} \right) + \frac{G_i^0(T)}{RT} = \frac{1}{RT} \sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \tilde{\mu}_k, \quad i = 1, \dots, N.$$

Применим операцию потенцирования:

$$\frac{\rho RT \gamma_i}{P_0} = \exp \left[-\frac{G_i^0(T)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \tilde{\mu}_k \right], \quad i = 1, \dots, N.$$

Из последнего равенства получим выражение для концентраций γ_i :

$$\gamma_i = \frac{P_0}{\rho RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] = \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right], \quad i = 1, \dots, N, \quad (2.4)$$

где $Z_k = \frac{\tilde{\mu}_k}{RT}$, $\mu_i^0(T) = \frac{G_i^0(T)}{RT}$, $\rho = \frac{1}{V}$.

Таким образом, $\gamma_i = \gamma_i(\rho, T, Z_1, \dots, Z_{N_e})$, $i = 1, \dots, N$ — неявно заданные функции, зависящие от химического потенциала. Тогда закон сохранения элементного состава (2.1) запишется в форме:

$$\frac{P_0}{\rho RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, \quad k = 1, \dots, N_e, \quad (2.5)$$

где G_i^0 — табличные величины, Z_k — неизвестные.

Система уравнений (2.5) устанавливает связь между двумя термодинамическими параметрами ρ и T , а также параметрами Z_k , $k = 1, \dots, N_e$ в состоянии химического равновесия. Заглянув вперед, если плотность ρ и температура T известны, то значения Z_k могут

быть найдены из (2.5), а затем из (2.4) могут быть рассчитаны равновесные концентрации γ_i .

В состоянии термодинамического равновесия концентрации γ_i , в соответствии с (2.4), являются функциями двух термодинамических параметров V и T . Вычислим производные равновесных концентраций по удельному объёму и температуре. Продифференцируем (2.4) и получим:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V} \right)_T &= \frac{P_0}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] + \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T \right] = \\ &= \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{V} \right] = \gamma_i \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{V} \right], \end{aligned}$$

где $\gamma_i = \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right], i = 1, \dots, N.$

Таким образом, мы получили следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V} \right)_T = \gamma_i \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T + \frac{1}{V} \right], i = 1, \dots, N. \quad (2.6)$$

Из соотношения (2.6) при фиксированных величинах T, Z_k следует:

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V} \right)_{T, Z_k} = \frac{\gamma_i}{V}, i = 1, \dots, N.$$

Вычислим теперь производную равновесных концентраций по температуре. Для этого проведём промежуточные выкладки.

Учитывая, что $U = H - PV = G + TS - PV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - RT$, и используя соотношение $\mu_i^0(T) = \frac{G_i^0(T)}{RT}$, найдём величину $\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T}$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial (G_i^0(T)/RT)}{\partial T} \right)_V + \frac{1}{T} = -\frac{G_i^0(T)}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{\partial G_i^0(T)}{\partial T} + \frac{1}{T} = \\ &= -\frac{1}{RT^2} \left(G_i^0(T) - T \frac{\partial (G_i^0(T))}{\partial T} - RT \right) = -\frac{U_i^0(T)}{RT^2}. \end{aligned}$$

Используя данное равенство, имеем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_V &= -\frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] + \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] \cdot \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V \right] = \\ &= \gamma_i \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T} \right] = \gamma_i \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V + \frac{U_i^0(T)}{RT^2} \right]. \end{aligned}$$

В итоге:

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_V = \gamma_i \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i \left(\frac{\partial Z_k}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T} \right)_V + \frac{U_i^0(T)}{RT^2} \right], i = 1, \dots, N. \quad (2.7)$$

Из соотношения (2.7) при фиксированных величинах V, Z_k следует:

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{V, Z_k} = \frac{\gamma_i U_i^0(T)}{RT^2}, i = 1, \dots, N.$$

Вычислим теперь производную равновесных концентраций по переменной Z_l :

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial Z_l} \right)_{V, T, Z_j, j \neq l} = \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] \cdot A_k^i = \gamma_i A_l^i, i = 1, \dots, N.$$

Для нахождения величин $\frac{\partial Z_k}{\partial V}$ и $\frac{\partial Z_k}{\partial T}$ запишем полный дифференциал от выражений законов сохранения элементного состава, представленного в виде (2.2):

$$d \left[\sum_{i=1}^N A_k^i \gamma_i(V, T, Z_1, \dots, Z_{N_e}) \right] = \sum_{i=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V} \right)_{T, Z_k} dV + \sum_{i=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{V, Z_k} dT + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial Z_l} \right)_{V, T} dZ_l = 0,$$

где $k \neq l, k = 1, \dots, N_e$.

Запишем полный дифференциал в матричной форме:

$$\bar{b}_V dV + \bar{b}_T dT + A dZ = 0.$$

Здесь \bar{b}_V — вектор с элементами $b_V^k = \sum_{i=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V} \right)_{T, Z_k}$; \bar{b}_T — вектор с элементами $b_T^k = \sum_{i=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{V, Z_k}$; A — матрица с элементами:

$$A_{kl} = \sum_{i=1}^N A_k^i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial Z_l} \right)_{V, T} = \sum_{i=1}^N A_k^i A_l^i \gamma_i.$$

Умножим полный дифференциал в матричной форме на матрицу A^{-1} , получим:

$$dZ = -A^{-1}\bar{b}_V dV - A^{-1}\bar{b}_T dT.$$

Тогда:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = -A^{-1}\bar{b}_V, \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = -A^{-1}\bar{b}_T.$$

Необходимо отметить, что с использованием уравнения состояния могут быть найдены производные $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_P$. Найдём полный дифференциал от концентраций γ_i :

$$\begin{aligned} d\gamma_i &= \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V dT = \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_P dT = \\ &= \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial P} dP + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V dT = \\ &= \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left[\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V \right] dT. \end{aligned}$$

Отсюда получаем:

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (2.8)$$

Уравнение состояния для смеси идеальных газов имеет вид:

$PV = R \sum_{i=1}^N \gamma_i T$, возьмём дифференциал от его левой и правой частей:

$$\begin{aligned} PdV + VdP &= R \sum_{i=1}^N \gamma_i dT + RT \sum_{i=1}^N d\gamma_i = R \sum_{i=1}^N \gamma_i dT + RT \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V dT \right] \Rightarrow \\ \Rightarrow VdP &= \left(RT \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T - P \right) dV + \left(RT \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V + R \sum_{i=1}^N \gamma_i \right) dT. \end{aligned}$$

Из (2.8) получим выражения для вычисления производных от удельного объёма по температуре и давлению:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P - RT \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{R \sum_{i=1}^N \left[\gamma_i + T \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V \right]}{P - RT \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T}.$$

С использованием формул для теплоёмкости

$$C_p(T, \bar{\gamma}) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{\partial H_i(T)}{\partial T} \right)_P$$

и формул (2.4) – (2.8) могут быть вычислены равновесные теплоёмкость при постоянном давлении и скорость звука:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sum_{i=1}^N \gamma_i(P, T) H_i(T)}{\partial T} \right)_p = \sum_{i=1}^N \left[\gamma_i \frac{\partial H}{\partial T} + H_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_p \right],$$

$$a^2 = V^2 \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T},$$

где

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left(\sum_{i=1}^N H_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial P} \right)_T.$$

2.2. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и температуре

Пусть задана смесь, состоящая из N идеальных газов, с известным удельным объёмом V или плотностью $\rho = 1/V$, температурой T и элементным составом γ_k^0 . Необходимо найти состав смеси в состоянии термодинамического равновесия, т. е. $\gamma_i, i = 1, \dots, N$.

В состоянии термодинамического равновесия выполняются: закон сохранения элементного состава (2.1), условия химического равновесия (2.2), которые для смеси идеальных газов можно переписать в виде (2.3). После алгебраических преобразований получим систему из N_e уравнений вида (2.5), неизвестными в которой являются параметры $Z_k, k = 1, \dots, N_e$:

$$\frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e.$$

Система нелинейных уравнений (2.5) может быть решена численно. Искомые концентрации $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ удовлетворяют условию

термодинамического равновесия и могут быть найдены по формулам (2.4).

При решении задачи расчёта равновесного состава важно достичь конечного результата с минимальными вычислительными затратами. Решения системы (2.5) можно свести к задаче нахождения точки безусловного минимума выпуклого функционала (В. А. Волков, 1983):

$$f(Z) = \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] - \sum_{k=1}^{N_e} \gamma_k^0 Z_k, \quad Z = (Z_1, \dots, Z_{N_e}). \quad (2.9)$$

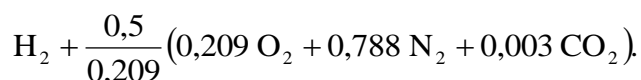
Наличие всюду выпуклого функционала (2.9) существенно упрощает решение задачи расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и температуре и позволяет построить эффективные, всегда сходящиеся алгоритмы её решения.

После нахождения Z_k равновесные концентрации $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ находятся из (2.4):

$$\gamma_i = \frac{P_0 V}{RT} \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right].$$

Пример 2.1. На рис. 2.1–2.2 представлены результаты расчёта равновесного состава продуктов сгорания водорода в воздухе. Массовый состав воздуха $C_{1,271 \cdot 10^{-4}} O_{0,23484} N_{0,76503}$. Это условная массовая формула, обозначающая то, что в одном килограмме воздуха содержится $1,271 \cdot 10^{-4}$ кг атомов углерода С, 0,23484 кг атомов кислорода О и 0,76503 кг атомов азота N. Продукты сгорания включали 12 компонентов: $H_2O, H_2, N_2, CO_2, CO, OH, O_2, NO, C, H, O, N$. Термодинамические свойства веществ заимствовались из [3].

Считается, что валентности элементов [4]: С — 4, Н — 1, О — (–2), N — 0, молекулярные веса элементов в [г/моль]: С — 12,011; Н — 1,0079; О — 15,9994; N — 14,0067. Соответственно, стехиометрическая формула горения водорода в воздухе может быть записана в виде:



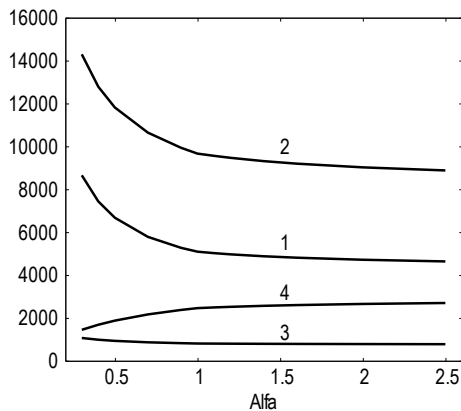


Рис. 2.1. Зависимость параметров от коэффициента избытка окислителя Alfa: 1 — давление, 2 — энтропия, 3 — скорость звука, 4 — молекулярный вес, $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$, $T = 1500 \text{ K}$

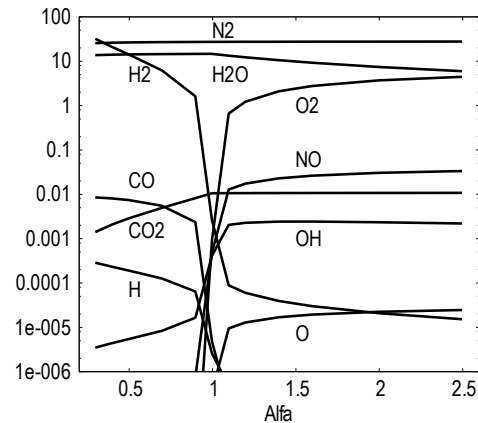


Рис. 2.2. Зависимость мольно-массовых концентраций от коэффициента избытка окислителя Alfa: $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$, $T = 1500 \text{ K}$

Из рис. 2.1 видно, что с ростом коэффициента избытка окислителя давление, энтропия, скорость звука уменьшаются, молекулярный вес растёт. В составе продуктов сгорания в окрестности стехиометрии присутствуют азот, вода и углекислый газ. При недостатке окислителя добавляются углеродосодержащие соединения, при избытке — кислородосодержащие.

2.3. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и внутренней энергии

Пусть задана смесь, состоящая из N идеальных газов, с известным удельным объёмом или плотностью $\rho = 1/V$, внутренней энергией $U = \sum_{i=1}^N \gamma_i U_i(T)$ и элементным составом $\gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e$. Необходимо найти состав смеси в состоянии термодинамического равновесия, т. е. $\gamma_i, i = 1, \dots, N$.

В состоянии термодинамического равновесия выполняются: закон сохранения элементного состава (2.3), условия химического рав-

новесия для смеси идеальных газов (2.1) и условие постоянства внутренней энергии смеси. После алгебраических преобразований с учётом (2.4) получим систему из $N_e + 1$ уравнений:

$$\begin{cases} \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e, \\ \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] U_i(T) = U. \end{cases} \quad (2.10)$$

Неизвестными являются параметры $Z_k, k = 1, \dots, N_e$ и температура T . Система нелинейных уравнений (2.10) может быть решена численно. Искомые концентрации $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ могут быть найдены по формулам (2.4).

Решения системы (2.10) можно свести к задаче нахождения точки безусловного минимума выпуклого функционала (В. А. Волков, 1983):

$$f\left(Z, \frac{1}{T}\right) = \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N \exp \left(\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right) - \sum_{k=1}^{N_e} \gamma_k^0 Z_k + \frac{U}{RT}. \quad (2.11)$$

Пример 2.2. Рассматривалась горючая смесь водорода с воздухом (см. пример 2.1). Внутренняя энергия соответствует газообразной смеси водорода с воздухом при температуре 298,15 К. График температуры (рис. 2.3) имеет максимум при коэффициенте избытка окислителя равном 0,9. Молекулярный вес смеси с увеличением коэффициента избытка окислителя растёт, а плотность и скорость звука уменьшаются. Т. к. уровень температур в рассматриваемом диапазоне коэффициента избытка окислителя от 0,3 до 2,5 превышает 1500 К, то в составе продуктов сгорания (рис. 2.4) в заметных концентрациях присутствуют все рассматриваемые вещества (кроме атомарных углерода и азота).

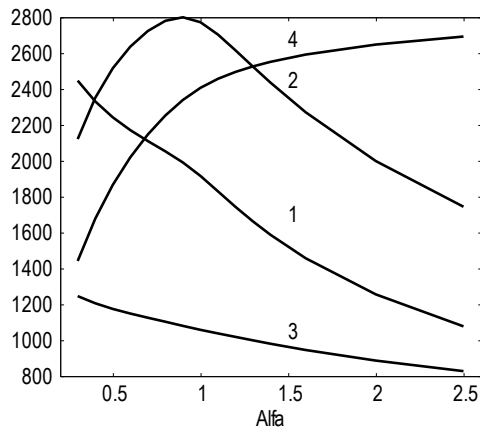


Рис. 2.3. Зависимость параметров от коэффициента избытка окислителя: 1 — плотность, 2 — температура, 3 — скорость звука, 4 — молекулярный вес, $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$

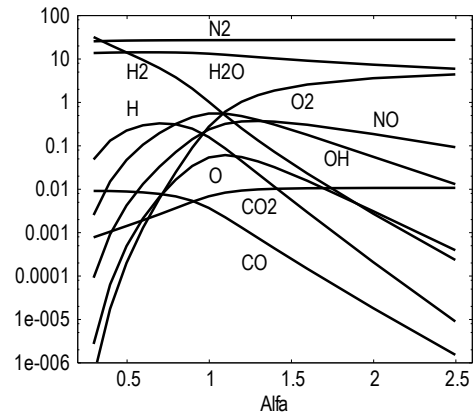


Рис. 2.4. Зависимость мольно-массовых концентраций от коэффициента избытка окислителя: $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $\rho = 1 \text{ кг/м}^3$

2.4. Задача расчёта равновесного состава при заданных давлении и температуре

Пусть задана смесь, состоящая из N идеальных газов, с известным давлением P , температурой T и элементным составом $\gamma_k^0, k=1, \dots, N_e$. Необходимо найти состав смеси в состоянии термодинамического равновесия $\gamma_i, i=1, \dots, N$.

В состоянии термодинамического равновесия выполняются: закон сохранения элементного состава (2.1), условия химического равновесия (2.3) и уравнение состояния для смеси идеальных газов

$$PV = RT \sum_{i=1}^N \gamma_i.$$

После алгебраических преобразований с учётом (2.4) получим систему из $N_e + 1$ уравнений:

$$\begin{cases} \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, k=1, \dots, N_e, \\ \frac{P}{P_0} = \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right]. \end{cases} \quad (2.12)$$

Искомые неизвестными являются параметры $Z_k, k=1, \dots, N_e$ и V . Система нелинейных уравнений (2.12) может быть решена численно. Концентрации $\gamma_i, i=1, \dots, N$ могут быть найдены по формулам (2.4).

Система уравнений (2.5) совместно с (2.4) при заданном элементарном составе в состоянии термодинамического равновесия определяют неявную зависимость:

$$\gamma_i = \gamma_i(V, T), i = 1, \dots, N.$$

При этом по формулам (2.6), (2.7) могут быть вычислены производные $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial V}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_V$. Поэтому решение системы (2.12) можно свести к решению нелинейного алгебраического уравнения:

$$PV - RT \sum_{i=1}^N \gamma_i(V, T) = 0, \quad (2.13)$$

которое может быть решено любым стандартным итерационным методом. На каждой итерации при этом необходимо решать задачу нахождения равновесного состава при известных удельном объёме и температуре (раздел 2.2).

Пример 2.3. Рассматривалась горючая смесь водорода с воздухом (см. пример 2.1). Из рисунка 2.5 видно, что с ростом коэффициента избытка окислителя плотность и молекулярный вес растут, а энтропия и скорость звука уменьшаются. В составе продуктов сгорания в окрестности стехиометрии присутствуют азот, вода и углекислый газ. При недостатке окислителя добавляются углеродосодержащие соединения, при избытке — кислородосодержащие.

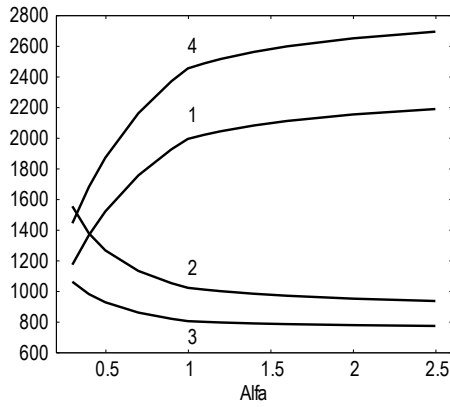


Рис. 2.5. Зависимость параметров от коэффициента избытка окислителя:
1 — плотность, 2 — энтропия,
3 — скорость звука,
4 — молекулярный вес, $H_2 + \text{воздух}$,
 $P = 1013250 \text{ Па}$, $T = 1500 \text{ К}$

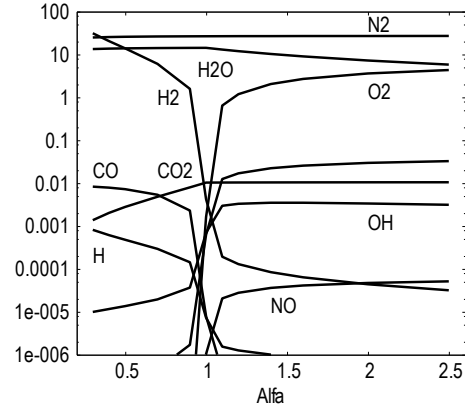


Рис. 2.6. Зависимость мольно-массовых концентраций от коэффициента избытка окислителя:
 $H_2 + \text{воздух}$, $P = 1013250 \text{ Па}$,
 $T = 1500 \text{ К}$

2.5. Задача расчёта равновесного состава при заданных удельном объёме и энтропии

Пусть задана смесь, состоящая из N идеальных газов, с известным удельным объёмом V , энтропией S (1.30) и элементным составом γ_k^0 , $k = 1, \dots, N_e$. Необходимо найти состав смеси в состоянии термодинамического равновесия γ_i , $i = 1, \dots, N$.

В состоянии термодинамического равновесия выполняются закон сохранения элементного состава (2.1), условия химического равновесия (2.3) и уравнение сохранения энтропии. После алгебраических преобразований с использованием уравнения состояния получим систему из $N_e + 1$ уравнений, в которую входят уравнения (2.5) и уравнение сохранения энтропии (1.30). С учётом (2.4) получим:

$$\begin{cases} \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, \quad k = 1, \dots, N_e, \\ S = \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] \left(S_i^0(T) - R \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] \right). \end{cases} \quad (2.14)$$

Искомые неизвестными являются параметры $Z_k, k=1, \dots, N_e$ и T . Система нелинейных уравнений (2.14) может быть решена численно. Концентрации $\gamma_i, i=1, \dots, N$ могут быть найдены по формулам (2.4).

Аналогично расчёту равновесного состава при заданных P и T , мольно-массовые концентрации γ_i можно считать функциями удельного объёма и температуры. Система уравнений (2.14) при этом может быть сведена к нелинейному уравнению относительно температуры:

$$S = \sum_{i=1}^N \gamma_i(V, T) \left(S_i^0(T) - R \ln \frac{\rho R T \gamma_i(V, T)}{P_0} \right),$$

которое может быть решено любым стандартным итерационным методом. На каждой итерации необходимо решать задачу нахождения равновесного состава при известных удельном объёме и температуре (раздел 2.2).

Пример 2.4. Рассматривалась горючая смесь водорода с воздухом (см. пример 2.1). Энтропия и плотность соответствуют газообразной смеси водорода с воздухом при температуре 1000 К и давлении 101325 Па. График температуры (рис. 2.7) имеет максимум при коэффициенте избытка окислителя равном 0,9.

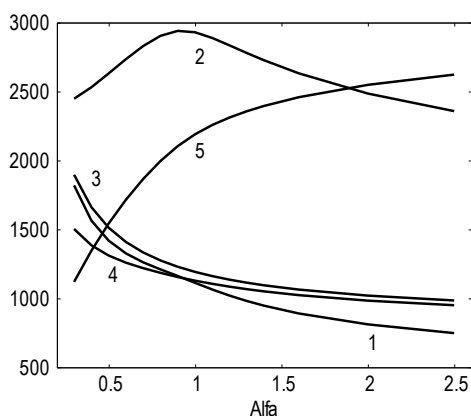


Рис. 2.7. Зависимость параметров от коэффициента избытка окислителя:
1 — давление, 2 — температура,
3 — энтропия, 4 — скорость звука,
5 — молекулярный вес, $H_2 + \text{воздух}$,
 $\rho = 1 \text{ кг/м}^3, T = 1000 \text{ К}$

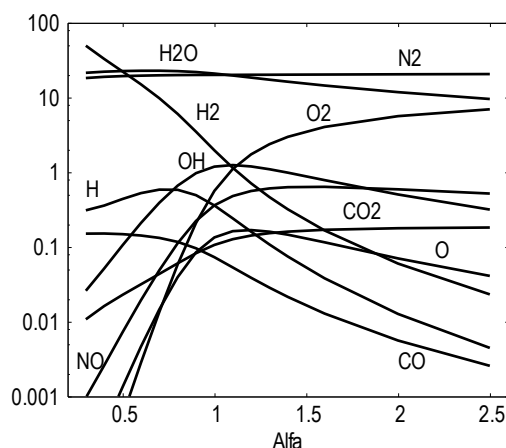


Рис. 2.8. Зависимость мольно-массовых концентраций от коэффициента избытка окислителя:
 $H_2 + \text{воздух}, \rho = 1 \text{ кг/м}^3, T = 1000 \text{ К}$

Молекулярный вес смеси с увеличением коэффициента избытка окислителя растёт, а давление, энтропия и скорость звука уменьшаются. Т. к. уровень температур в рассматриваемом диапазоне коэффициента избытка окислителя от 0,3 до 2,5 превышает 2000 К, то в составе продуктов сгорания (рис. 2.8) в заметных концентрациях присутствуют все рассматриваемые вещества (кроме атомарных углерода и азота).

2.6. Задача расчёта равновесного состава при заданных давлении и энтальпии

Пусть задана смесь, состоящая из N идеальных газов, с известным давлением P , энтальпией $H = \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i^0(T)$ и элементарным составом $\gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e$. Необходимо найти состав смеси в состоянии термодинамического равновесия $\gamma_i, i = 1, \dots, N$.

В состоянии термодинамического равновесия выполняются закон сохранения элементарного состава (2.1), условия химического равновесия (2.3), уравнение состояния $PV = RT \sum_{i=1}^N \gamma_i$ и уравнение сохранения энтальпии. После алгебраических преобразований получим систему из $N_e + 2$ уравнений:

$$\begin{cases} \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N A_k^i \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} A_k^i Z_k - \mu_i^0(T) \right] = \gamma_k^0, k = 1, \dots, N_e, \\ \frac{P_0 V}{RT} \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right] H_i^0(T) = H, \\ \frac{P}{P_0} = \sum_{i=1}^N \exp \left[\sum_{k=1}^{N_e} Z_k A_k^i - \mu_i^0(T) \right]. \end{cases} \quad (2.15)$$

Искомые неизвестными являются параметры $Z_k, k = 1, \dots, N_e, V$ и T . Система нелинейных уравнений (2.15) может быть решена численно. Концентрации $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ могут быть найдены по формулам (2.4).

Аналогично случаю расчёта равновесного состава при заданных P и T , мольно-массовые концентрации γ_i можно считать функциями удельного объёма и температуры:

$$\gamma_i = \gamma_i(V, T), i = 1, \dots, N.$$

Уравнения состояния и сохранения энтальпии при этом можно рассматривать как систему двух нелинейных уравнений относительно удельного объёма и температуры:

$$\begin{cases} H = \sum_{i=1}^N \gamma_i(V, T) H_i^0(T) \\ PV - RT \sum_{i=1}^N \gamma_i(V, T) = 0, \end{cases}$$

которая может быть решена любым стандартным итерационным методом. На каждой итерации необходимо решать задачу нахождения равновесного состава при известных удельном объёме и температуре (раздел 2.2).

Пример 2.5. Рассматривалась горючая смесь водорода с воздухом (см. пример 2.1) со значениями энтальпий образования из справочника [5]:

$$\Delta_f H_{\text{H}_2}(298,15) = -435,39 \text{ КДж/кг}, \Delta_f H_{\text{Air}}(298,15) = 0,44 \text{ КДж/кг}.$$

Задача расчёта равновесного состава при заданных давлении и энтальпии используется на практике для нахождения параметров в камере сгорания ракетных двигателей.

График температуры (рис. 2.8) имеет максимум при коэффициенте избытка окислителя около единицы, молекулярный вес смеси и плотность с увеличением коэффициента избытка окислителя растут, а скорость звука уменьшается.

В составе продуктов сгорания в окрестности стехиометрии присутствуют H_2O , N_2 , CO_2 . При недостатке окислителя добавляются CO , при избытке — OH , NO , O_2 .

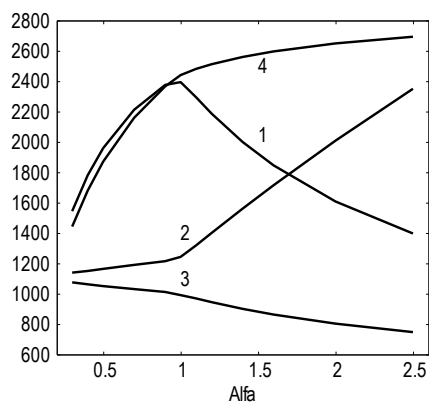


Рис. 2.8. Зависимость параметров от коэффициента избытка окислителя:
 1 — температура, 2 — плотность,
 3 — скорость звука, 4 — молекуляр-
 ный вес, $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $P = 1013250 \text{ Па}$

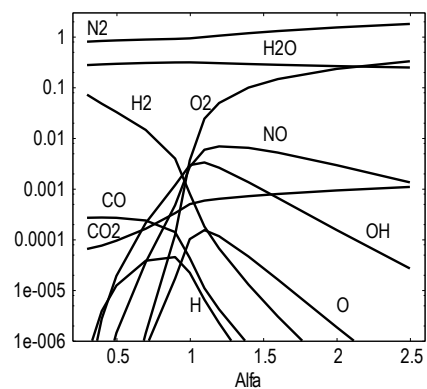


Рис. 2.9. Зависимость объёмных кон-
 центраций от коэффициента избытка
 окислителя:
 $\text{H}_2 + \text{воздух}$, $P = 1013250 \text{ Па}$

ГЛАВА 3

ЗАДАЧИ РАСЧЁТА ХИМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Модели химических реакторов

В многокомпонентных системах могут протекать химические реакции, скорость которых зависит от параметров среды. В результате химических превращений количество каждого вещества, входящего в состав смеси может изменяться. При этом если система закрытая и нет ядерных превращений, то сохраняется общее количество элементов, из которых состоят вещества. При неизменных внешних параметрах система со временем стремится к состоянию химического равновесия, т. е. состоянию среды, в котором химические реакции протекают, но концентрации веществ, из которых состоит многокомпонентная смесь, не меняются. Состояние равновесия является предельным состоянием, к которому стремятся параметры среды на больших временах, кинетика химических реакций задаёт путь, по которому система движется к состоянию термодинамического равновесия. Будем рассматривать покоящиеся предварительно перемешанные смеси. Тогда для объёма газа V справедливо уравнение сохранения массы:

$$\frac{d\rho V}{dt} = 0. \quad (3.1)$$

При отсутствии диффузии для каждого компонента уравнение изменения концентраций имеет вид:

$$\frac{d\rho V \gamma_i}{dt} = V W_i. \quad (3.2)$$

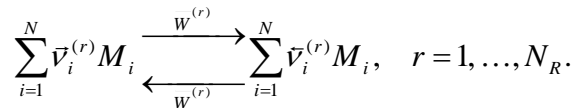
При этом результат суммирования умноженных на молекулярные веса компонентов M_i уравнений (3.2) должен совпадать с (3.1), а следовательно:

$$\sum_{i=1}^N M_i W_i = 0.$$

Также из закона сохранения элементного состава (1.14) следует, что:

$$\sum_{i=1}^N A_k^i W_i = 0, k = 1, \dots, N_e.$$

Произвольный механизм химических превращений (см. параграф 1.4) может быть записан в виде (1.7):



Соответствующее количество молей i -ого вещества, образующихся в единице объёма в единицу времени в N_R реакциях:

$$W_i = \sum_{r=1}^{N_R} \left(\nu_i^{(r)} - \bar{\nu}_i^{(r)} \right) \left(W^{(r)} - W^{(r)} \right), \quad i = 1, \dots, N.$$

Скорость химической реакции — число элементарных актов (1.7) в единицу времени в единице объёма:

$$\bar{W}^{(r)} = \bar{K}^{(r)}(T) \prod_i (\rho \gamma_i)^{\bar{\nu}_i^{(r)}}.$$

Причём, для того чтобы обеспечить выполнение условия, что состояние равновесия является предельным для неравновесных химических превращений, необходимо, чтобы константы скоростей прямых и обратных химических реакций (1.7) $\bar{K}^{(r)}(T)$ были связаны условием (1.32), т. е. в состоянии равновесия $\gamma_i, i = 1, \dots, N$ такие, что $W_i = 0, i = 1, \dots, N$.

В рассматриваемом случае W_i являются функциями плотности, температуры и концентраций. В соответствии с (3.1) – (3.2) система обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающая изменение мольно-массовых концентраций во времени, имеет вид:

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N). \quad (3.1)$$

Необходимо отметить, что система обыкновенных дифференциальных уравнений (3.1) относится к классу «жёстких» и для её

успешного решения необходимо использовать специально разработанные методы. В настоящей работе используется метод (У. Г. Пирумов, 1976), в основу которого положена двухточечная разностная аппроксимация:

$$\gamma_{i2} - \gamma_{i1} - s\Delta t \frac{W_{i2}}{\rho_2} - (1-s)\Delta t \frac{W_{i1}}{\rho_1} = 0, i = 1, \dots, N.$$

Здесь $0 < s < 1$ — параметр неявности разностной схемы. Полученная система конечно-разностных уравнений на каждом шаге интегрирования решается численно итерационным методом до сходимости, причём на каждой итерации метода с машинной точностью выполняются законы сохранения элементного состава (1.14). При построении численного метода также учитывается, что правая часть уравнений газофазной химической кинетики всегда может быть представлена как разность положительных комплексов:

$$W_i = \varphi_i - \phi_i, \text{ где } \varphi_i = \sum_{r=1}^{N_r} \left(\vec{v}_i^r \overleftarrow{W}^r + \overleftarrow{v}_i^r \overrightarrow{W}^r \right), \phi_i = \sum_{r=1}^{N_r} \left(\vec{v}_i^r \overrightarrow{W}^r + \overleftarrow{v}_i^r \overleftarrow{W}^r \right).$$

Система (3.1) может быть использована для описания процессов, происходящих в так называемых «модельных химических реакторах». Рассмотрим несколько типов «реакторов», в которых реагенты не добавляются и не выводятся из «реактора»:

— Модель изотермической реакции при постоянной плотности, т. е. камера постоянного объёма с идеально теплопроводящими стенками;

— Модель адиабатической реакции при постоянной плотности, т. е. камера постоянного объёма с идеально теплоизолированными стенками;

— Модель изотермической реакции при постоянном давлении, т. е. камера переменного объёма (с бесконечно легким поршнем и заданным внешним давлением) с идеально теплопроводящими стенками;

– Модель адиабатической реакции при постоянном давлении, т. е. камера переменного объёма с идеально теплоизолированными стенками.

В настоящей главе для описания газофазных химических превращений в водородно-кислородной горючей смеси будет использоваться кинетический механизм (табл. 3.1), включающий 19 обратимых стадий [2], в которых участвуют 8 компонентов: H_2O , H_2 , OH , O_2 , H_2O_2 , HO_2 , H , O .

Таблица 3.1

Реакция	$\vec{q}^{(r)}$	$A, \left[\frac{(\text{моль}/\text{м}^3)^{\vec{q}^{(r)}-1}}{\text{с}} \right]$	n	E, K
$\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$	2	$2,460 \cdot 10^8$	0,00	7785
$\text{O} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH}$	2	15,00	2,00	3798
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	2	6,30	2,00	1490
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	2	$3,980 \cdot 10^3$	1,32	8430
$\text{H}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{H} + \text{H} + \text{M}$	2	$2,90 \cdot 10^{12}$	–1,00	52499
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	3	$6,17 \cdot 10^3$	–0,5	0,00
$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	3	$4,2 \cdot 10^4$	0,00	–1399
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3	$2,25 \cdot 10^{10}$	–2,00	0,00
$\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	3	$6,41 \cdot 10^6$	–1,00	0,00
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	2	$6,63 \cdot 10^7$	0,00	1070
$\text{HO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	2	$1,69 \cdot 10^8$	0,00	440
$\text{HO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	2	$6,30 \cdot 10^7$	0,00	349
$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2	$1,45 \cdot 10^{10}$	–1,00	0,00
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	2	$2,00 \cdot 10^6$	0,00	0,00
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$	2	$3,19 \cdot 10^{11}$	0,00	23706
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	2	$2,2 \cdot 10^9$	0,00	5902
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	2	$4,82 \cdot 10^7$	0,00	$3,325 \cdot 10^4$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$	2	9,54	2,00	$1,661 \cdot 10^4$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2	$7,0 \cdot 10^6$	0,00	5,983

Необходимо отметить, что экспериментов, в которых напрямую могут быть измерены скорости химических реакций, крайне мало. В литературе имеется несколько десятков механизмов горения водорода в кислороде, которые отличаются числом учитываемых реакций и константами, входящими в формулу Аррениуса. Для целей настоящей публикации существенным является то, что используемый механизм описывает процесс воспламенения рассматриваемой горючей смеси в соотношениях «горючее-окислитель» близком к стехиометрическому. А также, что при численном моделировании используется формула Аррениуса для констант скоростей прямых реакций, а скорости обратной реакции рассчитываются с использованием константы равновесия.

3.2. Модель изотермической реакции при постоянной плотности

Предполагается, что система замкнута, однородна по пространству, изотермична и имеет постоянную плотность:

$$T = \text{const}, \rho = \text{const}.$$

Необходимо определить временные зависимости концентраций химических компонентов и термодинамических параметров. При сделанных предположениях система принимает следующий вид:

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N), \quad \gamma_i(0) = \gamma_i^0, \quad i = 1, \dots, N.$$

Пример 3.1. Рассматривается стехиометрическая смесь водорода с кислородом, находящаяся при температуре $T = 1000$ К и плотности $\rho = 0,1$ кг/м³. В процессе химических реакций давление уменьшается, молекулярный вес растёт, отношение удельных теплоёмкостей уменьшается (рис. 3.1). Горючее и окислитель расходуются. В начале образуются промежуточные продукты реакций, которые помимо паров воды включают радикал ОН, атомарные водород и кислород и др. (рис. 3.2). Процесс завершается установлением состояния равновесия,

в котором в заметных концентрациях присутствуют только пары воды.

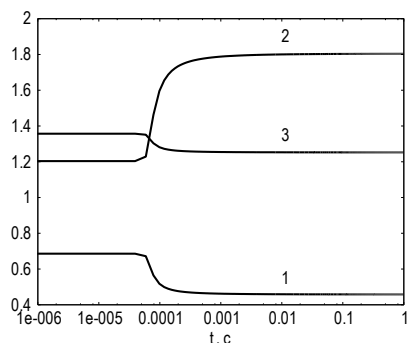


Рис. 3.1. Зависимость параметров от времени: 1 — давление, 2 — молекулярный вес, 3 — показатель адиабаты, $T = 1000$ К, $\rho = 0,1$ кг/м³

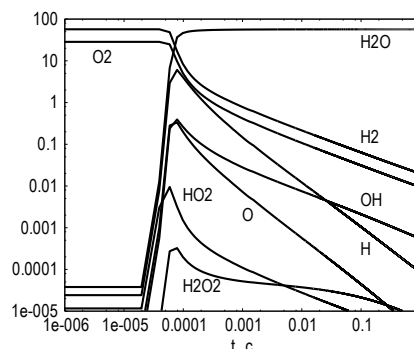


Рис. 3.2. Зависимость мольно-массовых концентраций от времени: $T = 1000$ К, $\rho = 0,1$ кг/м³

3.3. Модель адиабатической реакции при постоянной плотности

Предполагается, что система замкнута, однородна по пространству, неизменного объёма — плотность постоянна, адиабатична, т. е. внутренняя энергия постоянна.

$$\rho = \text{const}, \quad U = \text{const}.$$

Необходимо определить временные зависимости концентраций химических компонентов, давления и температуры.

При сделанных предположениях искомыми параметрами являются концентрации и температура, которые могут быть найдены из системы дифференциально-алгебраических уравнений:

$$\sum_{i=1}^N \gamma_i U_i(T) = U,$$

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N), \quad \gamma_i(0) = \gamma_i^0, \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.2)$$

Система включает N обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций и одно нелинейное уравнение сохранения внутренней энергии системы. Последнее может быть путём эквива-

лентных преобразований приведено к обыкновенному дифференциальному уравнению относительно температуры:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^N U_i^0(T) \gamma_i}{dt} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{dU_i^0(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N U_i^0(T) \frac{d\gamma_i}{dt}.$$

Отсюда получаем:

$$\frac{dT}{dt} = - \frac{\sum_{i=1}^N U_i^0(T) W_i}{\rho C_V}, \quad T(0) = T^0,$$

где

$$C_V = \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{dU_i^0(T)}{dT}.$$

При этом начальное значение температуры T^0 удовлетворяет уравнению:

$$U = \sum_{i=1}^N \gamma_i^0 U_i(T^0).$$

В результате решения определяются временные зависимости концентраций химических компонентов, температуры и других термодинамических параметров.

Пример 3.2. Рассматривается стехиометрическая смесь водорода с кислородом, внутренняя энергия рассчитывается при температуре $T_0 = 1000$ К, плотность $\rho = 0,1$ кг/м³. В процессе химических экзотермических химических реакций через 50 мкс происходит воспламенение горючей смеси, температура существенно возрастает и достигает 3300 К, также возрастают давление, энтропия и молекулярный вес (рис. 3.3). Необходимо отметить, что в результирующем равновесном составе (рис. 3.4) в высокотемпературных продуктах сгорания в заметных концентрациях присутствуют не только пары воды, но и исходные компоненты, радикалы, атомарные водород и кислород.

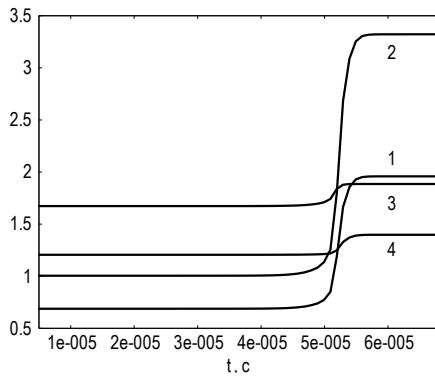


Рис. 3.3. Зависимость параметров от времени: 1 — давление, 2 — температура, 3 — энтропия, 4 — молекулярный вес, $T = 1000$ К, $\rho = 0,1$ кг/м³

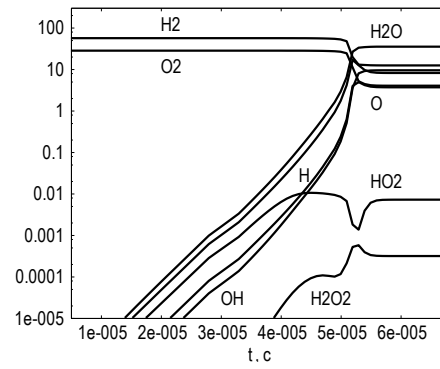


Рис. 3.4. Зависимость мольно-массовых концентраций от времени: $T = 1000$ К, $\rho = 0,1$ кг/м³

3.4. Модель изотермической реакции при постоянном давлении

Предполагается, что система замкнута, однородна по пространству, изотермична и расширяется до заданного давления:

$$T = \text{const}, P = \text{const}.$$

Необходимо определить временные зависимости концентраций химических компонентов и термодинамических параметров. При сделанных предположениях система дифференциально-алгебраических уравнений принимает следующий вид:

$$\rho = \frac{P}{RT \sum_{i=1}^N \gamma_i},$$

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N), \quad \gamma_i(0) = \gamma_i^0, \quad i = 1, \dots, N.$$

Система включает N обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций и уравнение состояния Менделеева-Клайперона. Последнее может быть путём эквивалентных преобразований приведено к обыкновенному дифференциальному уравнению относительно температуры.

$$d\left(\frac{P}{RT}\right) = d\left(\rho \sum_{i=1}^N \gamma_i\right) = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \gamma_i d\rho + \rho \sum_{i=1}^N d\gamma_i = 0.$$

С использованием (4.1) получим:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^N W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N)}{\sum_{i=1}^N \gamma_i}, \quad \rho(0) = \frac{P}{RT \sum_{i=1}^N \gamma_i^0}.$$

Пример 3.3. Рассматривается стехиометрическая смесь водорода с кислородом, находящаяся при температуре $T=1000$ К и давлении $P=101325$ Па. В процессе химических реакций плотность и молекулярный вес возрастают, отношение удельных теплоёмкостей уменьшается (рис. 3.5). Горючее и окислитель расходуются. В начале образуются промежуточные продукты реакций, которые помимо паров воды включают радикал ОН, атомарный водород и кислород, перекись водорода и др. (рис. 3.6). Процесс завершается установлением состояния равновесия, в котором в заметных концентрациях присутствуют только пары воды.

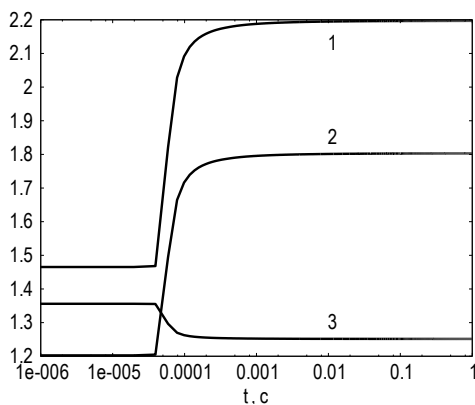


Рис. 3.5. Зависимость параметров от времени: 1 — плотность, 2 — молекулярный вес, 3 — показатель адиабаты, $T = 1000$ К, $P = 101325$ Па

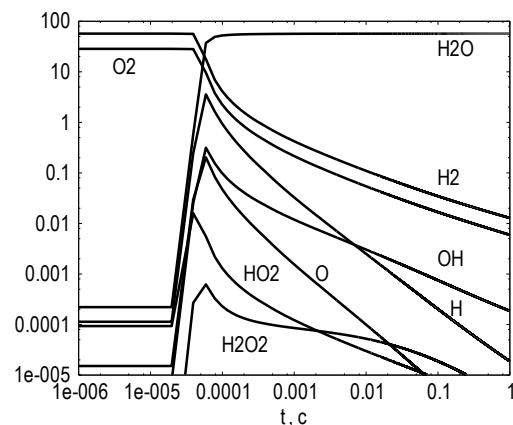


Рис. 3.6. Зависимость мольно-массовых концентраций от времени: $T = 1000$ К, $P = 101325$ Па

3.5. Модель адиабатической реакции при постоянном давлении

Предполагается, что система замкнута, однородна по пространству, изотермична и расширяется до заданного давления:

$$P = \text{const}, H = \text{const}.$$

Необходимо определить временные зависимости концентраций химических компонентов и термодинамических параметров. При сделанных предположениях система дифференциально-алгебраических уравнений принимает следующий вид:

$$H = \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i(T), \quad \rho = \frac{P}{RT \sum_{i=1}^N \gamma_i},$$

$$\rho \frac{d\gamma_i}{dt} = W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N), \quad \gamma_i(0) = \gamma_i^0, \quad i = 1, \dots, N.$$

Система включает N обыкновенных дифференциальных уравнений для концентраций, нелинейное уравнение сохранения энтальпии системы и термическое уравнение состояния Менделеева-Клайперона. Последние могут быть путём эквивалентных преобразований приведены к обыкновенным дифференциальным уравнениям относительно температуры и плотности.

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d \sum_{i=1}^N H_i^0(T) \gamma_i}{dt} = 0 \Rightarrow, \quad \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{dH_i^0(T)}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} + \sum_{i=1}^N H_i^0(T) \frac{d\gamma_i}{dt} = 0.$$

Получим дифференциальное уравнение для температуры:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho C_p} \sum_{i=1}^N H_i^0(T) W_i, \quad T(0) = T^0,$$

где

$$C_p = \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{dH_i^0(T)}{dT}.$$

При этом начальное значение температуры T^0 удовлетворяет уравнению:

$$H = \sum \gamma_i^0 H_i(T^0).$$

Преобразуем термическое уравнение состояния:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{P}{R}\right) &= d\left(\rho T \sum_{i=1}^N \gamma_i\right) = 0 \Rightarrow T \sum_{i=1}^N \gamma_i d\rho + \rho \sum_{i=1}^N \gamma_i dT + \rho T \sum_{i=1}^N d\gamma_i = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow T \sum_{i=1}^N \gamma_i \frac{d\rho}{dt} - \frac{1}{C_p} \sum_{j=1}^N \gamma_j \sum_{i=1}^N H_i^0(T) W_i + T \sum_{i=1}^N W_i = 0. \end{aligned}$$

Получим дифференциальное уравнение для плотности:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\sum_{i=1}^N \left(H_i^0(T) - \frac{C_p T}{\sum_{j=1}^N \gamma_j} \right) W_i}{C_p T},$$

при этом начальное значение плотности $\rho(0)$ находится из уравнения Менделеева – Клайперона:

$$\rho(0) = \frac{P}{RT_0 \sum_{i=1}^N \gamma_i^0}.$$

Пример 3.4. Рассматривается стехиометрическая смесь водорода с кислородом, находящаяся при давлении $P = 101325$ Па, начальные значения энтальпии и плотности вычисляются при температуре $T = 1000$ К. В процессе химических экзотермических химических реакций через 41 мкс происходит воспламенение горючей смеси, температура существенно возрастает и достигает 3200 К, также возрастают энтропия и молекулярный вес, плотность уменьшается (рис. 3.7). Необходимо отметить, что в результирующем равновесном составе (рис. 3.8) в высокотемпературных продуктах сгорания в заметных концентрациях присутствуют не только пары воды, но и исходные компоненты, а также атомарные водород и кислород.

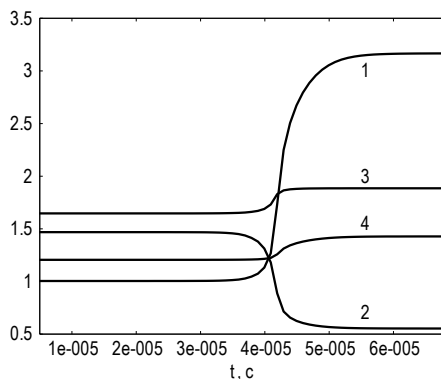


Рис. 3.7. Зависимость параметров от времени: 1 — температура ($T/1000$, К), 2 — плотность (10ρ , кг/м³), 3 — энтропия ($S/10$, КДж/(Кг·К), 4 — молекулярный вес ($M/10$, Кг/моль), $P = 101325$ Па

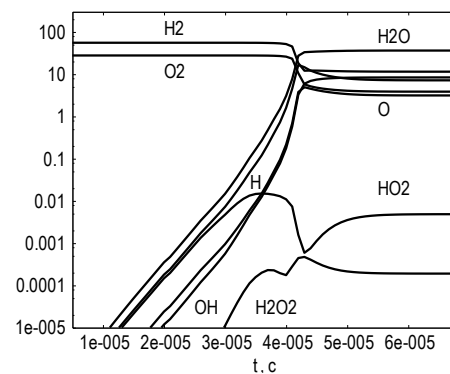


Рис. 3.8. Зависимость мольно-массовых концентраций от времени: $P = 101325$ Па

ГЛАВА 4

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ В СОПЛЕ ЖРД

Необходимым этапом при создании жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) является математическое моделирование физико-химических процессов, протекающих в камере сгорания и сопле [4]. Для моделирования используются методики, позволяющие рассчитывать течения газа в одномерной, двухмерной и трехмерной постановках. В данном разделе приводятся физико-математическая модель и вычислительные алгоритмы для моделирования квазиодномерного течения в камере сгорания и сопле двигателя, с помощью которых могут быть приближенно оценены параметры течения и величина потерь удельного импульса тяги из-за химической неравновесности. Также результаты одномерных расчётов могут быть использованы как начальные данные для многомерного моделирования.

При численном моделировании предполагается, что течение одномерное, эффекты вязкости, теплопроводности и диффузии не учитываются. В камере сгорания предполагаются известными давление и состав топлива, считается, что компоненты топлива полностью перемешаны и продукты сгорания находятся в состоянии термодинамического равновесия, «неидеальность» камеры сгорания учитывается введением параметра «полнота сгорания», равного отношению измеренной температуры к идеальной (определённой из решения задачи расчёта равновесного состава при заданных давлении и энтальпии топлива). Задача расчёта течения в сопле решается в «равновесной» (состав продуктов сгорания удовлетворяет условиям химического равновесия) и «неравновесной» (учитывается конечность скоростей химических реакций) постановках [4-8].

4.1. Система уравнений, описывающая квазиодномерные стационарные течения

Система уравнений, описывающая квазиодномерные стационарные течения реагирующего газа в канале переменного сечения, при сделанных предположениях, имеет вид:

$$\frac{d}{dx} \rho u F = 0, \quad (4.1)$$

$$\frac{d}{dx} (\rho u^2 + P) F = P \frac{dF}{dx}, \quad (4.2)$$

$$\frac{d}{dx} \rho u F \left(H + \frac{u^2}{2} \right) = 0, \quad (4.3)$$

$$\frac{d}{dx} \rho u F \gamma_i = F W_i, \quad i = 1, \dots, N, \quad (4.4)$$

$$\rho = \rho(P, T, \bar{\gamma}), \quad (4.5)$$

$$H = H(P, T, \bar{\gamma}), \quad (4.6)$$

где $F = F(x)$ — заданная зависимость площади канала от продольной координаты, ρ , u , P , T , H , γ_i — плотность, скорость, давление, температура, энтальпия и мольно-массовые концентрации смеси газов соответственно. Уравнения (4.1 – 4.3) выражают законы сохранения массы, импульса и энергии соответственно. Уравнения (4.4) описывают изменение концентраций компонентов в химических реакциях, (4.5–4.6) — термическое и калорическое уравнения состояния соответственно.

Различают три вида течения: «замороженное» — скорость химических реакций равна нулю, концентрации химических компонентов не меняются: $\gamma_i = \text{const}$, $W_i = 0$; «равновесное» — химические реакции протекают с бесконечно большими скоростями, т. е. γ_i , такие что $W_i(p, T, \bar{\gamma}) = 0$; «неравновесное» — скорости химических реакций конечные: $W_i(p, T, \bar{\gamma}) \neq 0$ [2], равновесное состояние при этом является предельным.

Исследуем свойства системы уравнений (4.1 – 4.6). Отметим, что уравнения (4.1) и (4.3) могут быть сразу проинтегрированы и сведены к алгебраическим уравнениям:

$$\rho u F = Q_0, \quad (4.7)$$

$$H + \frac{u^2}{2} = H_0. \quad (4.8)$$

Здесь Q_0 — расход газа через сечение канала, H_0 — полная энтальпия (энтальпия торможения). Кроме этого, при химических превращениях сохраняется масса каждого элемента, входящего в состав топлива:

$$\sum_{i=1}^N A_k^i \gamma_i = \gamma_k^0, \quad k = 1, \dots, N_e. \quad (4.9)$$

Получим некоторые другие важные следствия системы (4.1 – 4.6). Преобразуем уравнение (4.1):

$$\frac{d(\rho u F)}{dx} = 0 \Rightarrow F \frac{d(\rho u)}{dx} + \rho u \frac{dF}{dx} = F u \frac{d\rho}{dx} + F \rho \frac{du}{dx} + \rho u \frac{dF}{dx} = 0.$$

Поделим полученное выражение на величину $F > 0$:

$$\rho \frac{du}{dx} + u \frac{d\rho}{dx} + \frac{\rho u F'}{F} = 0. \quad (4.10)$$

Преобразуем уравнение (4.2):

$$F \frac{dP}{dx} + P \frac{dF}{dx} + u \frac{d\rho u F}{dx} + \rho u F \frac{du}{dx} = P \frac{dF}{dx}.$$

Разделим полученное выражение на величину ρF и с учётом (4.1) получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} + \frac{P}{\rho F} \frac{dF}{dx} + \frac{u}{\rho F} \frac{d\rho u F}{dx} + u \frac{du}{dx} &= \frac{P}{\rho F} \frac{dF}{dx} \Rightarrow \\ \Rightarrow u \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} &= 0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Преобразуем уравнение (4.3):

$$\left(H + \frac{u^2}{2} \right) \frac{d\rho u F}{dx} + \rho u F \frac{d\left(H + \frac{u^2}{2} \right)}{dx} = 0.$$

С учётом уравнения (4.1) разделим полученное выражение на величину $\rho u F$:

$$\frac{dH}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0. \quad (4.12)$$

Преобразуем уравнение (4.4):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \rho u F \gamma_i &= F W_i, \quad i = 1, \dots, N \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{d\gamma_i}{dx} &= \frac{W_i}{\rho u}, \quad i = 1, \dots, N. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Запишем полные дифференциалы $d\rho$ и dH из (4.5) и (4.6):

$$\begin{aligned} d\rho &= \rho_p dP + \rho_T dT + \sum_{i=1}^N \rho_{\gamma_i} d\gamma_i, \\ dH &= H_p dP + H_T dT + \sum_{i=1}^N H_{\gamma_i} d\gamma_i. \end{aligned}$$

Здесь нижние индексы “ T ”, “ P ”, “ γ_i ” обозначают дифференцирование по соответствующему параметру.

Подставим полученное соотношение для дифференциала $d\rho$ в преобразованное уравнение (4.10):

$$\rho \frac{du}{dx} + u \left(\rho_p \frac{dP}{dx} + \rho_T \frac{dT}{dx} + \sum_{i=1}^N \rho_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} \right) + \frac{\rho u F'}{F} = 0. \quad (4.14)$$

Подставим соотношение для дифференциала dH в преобразованное уравнение (4.12):

$$H_p \frac{dP}{dx} + H_T \frac{dT}{dx} + \sum_{i=1}^N H_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} + u \frac{du}{dx} = 0. \quad (4.15)$$

Выразим из уравнения (4.15) $\frac{dT}{dx}$:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{H_p}{H_T} \frac{dP}{dx} - \frac{\sum_{i=1}^N H_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx}}{H_T} - \frac{u}{H_T} \frac{du}{dx}. \quad (4.16)$$

Подставим выражение $\frac{dT}{dx}$ из (4.16) в (4.14):

$$\rho \frac{du}{dx} + u \left(\rho_p \frac{dP}{dx} + \rho_T \left(-\frac{H_p}{H_T} \frac{dP}{dx} - \frac{\sum_{i=1}^N H_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx}}{H_T} - \frac{u}{H_T} \frac{du}{dx} \right) + \sum_{i=1}^N \rho_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} \right) + \frac{\rho u F'}{F} = 0.$$

Преобразуем полученное соотношение:

$$\begin{aligned}
& u \left(\left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{dP}{dx} - \rho_T \left(\frac{\sum_{i=1}^N H_{\gamma_i}}{H_T} \frac{d\gamma_i}{dx} - \frac{u}{H_T} \frac{du}{dx} \right) \right) = -\rho \frac{du}{dx} - u \sum_{i=1}^N \rho_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} - \frac{\rho u F'}{F} \Rightarrow \\
& \Rightarrow u \left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{dP}{dx} = \frac{\rho_T u^2}{H_T} \frac{du}{dx} - \rho \frac{du}{dx} + u \rho_T \sum_{i=1}^N \frac{H_{\gamma_i}}{H_T} \frac{d\gamma_i}{dx} - u \sum_{i=1}^N \rho_{\gamma_i} \frac{d\gamma_i}{dx} - \frac{\rho u F'}{F} \Rightarrow \\
& \Rightarrow u \left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{dP}{dx} = \left(\frac{\rho_T u^2}{H_T} - \rho \right) \frac{du}{dx} - u \sum_{i=1}^N \left(\rho_{\gamma_i} - \rho_T \frac{H_{\gamma_i}}{H_T} \right) \frac{d\gamma_i}{dx} - \frac{\rho u F'}{F}.
\end{aligned}$$

В соответствии с (4.25) $\frac{d\gamma_i}{dx} = \frac{W_i}{\rho u}$, следовательно:

$$u \left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{dP}{dx} = \left(\frac{\rho_T u^2}{H_T} - \rho \right) \frac{du}{dx} - \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N \left(\rho_{\gamma_i} - \rho_T \frac{H_{\gamma_i}}{H_T} \right) W_i - \frac{\rho u F'}{F}.$$

Выразим $\frac{dP}{dx}$ из (4.11):

$$\begin{aligned}
& \frac{dP}{dx} = -\rho u \frac{du}{dx} \Rightarrow \\
& \Rightarrow -\rho u^2 \left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{du}{dx} = \left(\frac{\rho_T u^2}{H_T} - \rho \right) \frac{du}{dx} - \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^N \left(\rho_{\gamma_i} - \rho_T \frac{H_{\gamma_i}}{H_T} \right) W_i - \frac{\rho u F'}{F}.
\end{aligned}$$

Разделим всё выражение на величину ρ :

$$-u^2 \left(\rho_P - \rho_T \frac{H_P}{H_T} \right) \frac{du}{dx} = \left(\frac{\rho_T u^2}{\rho H_T} - 1 \right) \frac{du}{dx} - \frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i - \frac{u F'}{F}.$$

Умножим на (-1) и сгруппируем члены при выражении $\frac{du}{dx}$:

$$\begin{aligned}
& \left(\frac{\rho_T u^2}{\rho H_T} + u^2 \frac{H_T \rho_P - \rho_T H_P}{H_T} - 1 \right) \frac{du}{dx} = \frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F} \Rightarrow \\
& \Rightarrow \left(u^2 \frac{\rho H_T \rho_P + \rho_T (1 - \rho H_P)}{H_T \rho} - 1 \right) \frac{du}{dx} = \frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F}.
\end{aligned}$$

Заметим, что

$$\frac{\rho H_T \rho_P + \rho_T (1 - \rho H_P)}{H_T \rho} = \frac{1}{a^2},$$

где a — скорость звука.

Обозначим $M = \frac{u}{a}$ — число Маха, и перепишем результирующую формулу:

$$(M^2 - 1) \frac{du}{dx} = \frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F}. \quad (4.17)$$

Уравнение (4.17) называется *уравнением скорости потока*. Если течение равновесное или замороженное ($W_i(p, T, \bar{\gamma}) = 0$), то уравнение (4.17) примет вид:

$$[M^2 - 1] \frac{du}{dx} = u \frac{F'}{F}. \quad (4.18)$$

Из уравнения (4.18) следует, что:

- 1) Если $M < 1, F' < 0$, то $\frac{du}{dx} > 0$, т. е. дозвуковой поток в сужающемся канале ускоряется;
- 2) Если $M < 1, F' > 0$, то $\frac{du}{dx} < 0$, т. е. дозвуковой поток в расширяющемся канале замедляется;
- 3) Если $M > 1, F' < 0$, то $\frac{du}{dx} < 0$, т. е. сверхзвуковой поток в сужающемся канале замедляется;
- 4) Если $M > 1, F' > 0$, то $\frac{du}{dx} > 0$, т. е. сверхзвуковой поток в расширяющемся канале ускоряется.

Для разгона потока от дозвукового до сверхзвукового в «замороженных» и «равновесных» течениях необходимо одновременное выполнение условий:

$$M^2 = 1, F' = 0. \quad (4.19)$$

В неравновесных течениях, в соответствии с (4.17):

$$M^2 = 1, \quad \frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F} = 0. \quad (4.20)$$

Условия (4.19) и (4.20) являются дополнительными граничными условиями при поиске решения уравнений газовой динамики с переходом через скорость звука в соответствующих постановках. Как правило, в этом случае параметром задачи становится расход газа Q_0 , который подбирается так, чтобы существовала координата x , в которой выполняется условие (4.19) или (4.20).

Выведем уравнение для прироста энтропии в канале. Запишем первое начало термодинамики:

$$dG = -SdT + \frac{1}{\rho} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i.$$

Из (4.11) и (4.12) получаем:

$$\frac{dH}{dx} - \frac{1}{\rho} \frac{dP}{dx} = 0,$$

$$H = G + TS \Rightarrow dG + SdT + TdS - \frac{1}{\rho} dP = 0.$$

Подставляя в данное уравнение выражение для дифференциала потенциала Гиббса dG из первого начала термодинамики, получим:

$$-SdT + \frac{1}{\rho} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i + SdT + TdS - \frac{1}{\rho} dP = 0.$$

Приводим подобные:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i d\gamma_i + TdS = 0.$$

Т. к. $d\gamma_i = \frac{W_i}{\rho u} dx$, то (4.18) преобразуется в выражение для прироста энтропии:

$$\rho u T \frac{dS}{dx} = - \sum_{i=1}^N \mu_i W_i. \quad (4.21)$$

Из (4.21) следует, что в замороженных и равновесных течениях энтропия не изменяется: $S = \text{const}$, а также в неравновесном случае допустимы только такие термодинамики и кинетики, для которых выполняется условие положительности правой части (4.21) в направлении движения потока.

В дальнейшем будем рассматривать решение уравнений квазиодномерной стационарной газовой динамики применительно к моделированию течений в двигательной установке ракетного двигателя. Двигательную установку жидкостного ракетного двигателя можно условно разделить на камеру сгорания и сопло Лаваля (канал, который сначала плавно сужается до минимального сечения, а затем расширяется, предназначенный для разгона потока от дозвуковых до

сверхзвуковых скоростей). В камеру сгорания подаются компоненты топлива — окислитель и горючее, там они перемешиваются и сгорают. Продукты сгорания истекают через сопло, разгоняются до сверхзвуковых скоростей и тем самым обеспечивают тягу ракетного двигателя. В камере сгорания известны соотношение компонентов топлива, коэффициент избытка окислителя, энтальпия топлива и давление.

4.2. Расчёт равновесного течения в сопле заданной формы с переходом через скорость звука

Рассмотрим случай равновесного протекания химических реакций. Система (4.1) – (4.6) с учётом (4.21) может быть преобразована к виду:

$$\begin{cases} \rho u F = Q_0, & Q_0 = \text{const}, \\ S = S_0, & S_0 = \text{const}, \\ H + \frac{u^2}{2} = H_0, & H_0 = \text{const}. \end{cases} \quad (4.22)$$

В равновесном случае γ_i : $W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N) = 0$, и, следовательно:

$$\gamma_i = \gamma_i(\rho, T, \gamma_1^0, \dots, \gamma_{N_e}^0). \quad (4.23)$$

Продукты сгорания считаются смесью идеальных газов. Для замыкания системы (4.22) – (4.23) используются соответствующие термическое и калорическое уравнения состояния:

$$P = \rho R \sum_{i=1}^N \gamma_i T \quad \text{и} \quad H = \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i^0(T). \quad (4.24)$$

В начальном сечении считаются известными:

$$\begin{aligned} S|_{x=x_0} &= S_0, \\ H + \frac{u^2}{2} \Big|_{x=x_0} &= H_0. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Параметры S_0, H_0 равны соответствующим значениям в камере сгорания. Расход Q_0 считается неизвестным и определяется из усло-

вия равенства скорости течения газа равновесной скорости звука в минимальном сечении сопла x_* :

$$u|_{x=x_*} = a|_{x=x_*}.$$

Для решения задачи расчёта равновесного течения реагирующего газа в сопле с переходом через скорость звука используется следующий экономичный алгоритм [8]:

1. Рассчитываются параметры в камере сгорания. Считается, что в камере газ покоится, а давление известно для данной марки двигателя. Для заданных горючего и окислителя по данным теплофизических справочников рассчитывается энтальпия топлива H_0 . По условной формуле топлива определяется атомарный состав γ_k^0 . Вектор равновесных концентраций γ_i определяется из решения задачи о расчёте термодинамического равновесия при заданных давлении, энтальпии и элементарном составе. Затем находятся энтропия полученной смеси S_0 , плотность ρ_0 , температура T_0 и другие величины.

2. Задаётся убывающая таблица плотности ρ_m , $m = 0, \dots, N_\rho$ такая, что $\rho_{m+1} < \rho_m$. Для каждого значения плотности решается задача расчёта равновесного состава при заданных $V_m = \frac{1}{\rho_m}$, S_0 и γ_k^0 , $k = 1, \dots, N_e$, в результате решения которой находятся вектор равновесных концентраций, давление, температура, равновесная скорость звука и др. Скорость потока u определяется из уравнения $H + \frac{u^2}{2} = H_0$.

3. Находятся две соседние точки в таблице, в которых разность $u - a$ меняет знак с минуса на плюс, и методом половинного деления, путём решения на каждой итерации задачи расчёта термодинамического равновесия, подбирается значение плотности ρ^* при котором $u = a$. По найденным значениям определяем константу $Q = \rho^* u^* F^*$, где F^* — минимальное сечение сопла.

4. Далее из уравнения $F(x) = \frac{Q}{\rho_m u_m}$ находим сечения x_m , соответствующие табличным значениям плотности.

4.3. Расчёт неравновесного течения в сопле заданной формы с переходом через скорость звука

Для расчёта неравновесного течения в сопле конечными разностями аппроксимируется система дифференциально-алгебраических уравнений (4.7), (4.8), (4.11), (4.13), дополненных уравнениями состояния (4.24). В качестве граничных условий используются условия равенства в начальном сечении x_0 полной энтальпии и энтропии соответствующим параметрам в камере сгорания (4.25), а также условие наличия точки перехода через скорость звука (4.20), координата которой, а соответственно и расход Q , являются параметрами, подлежащими нахождению в процессе решения.

Соответствующая используемая двухточечная разностная аппроксимация имеет вид:

$$\rho u F = Q \Leftrightarrow \rho_2 u_2 F_2 = \rho_1 u_1 F_1 = Q, \quad (4.26)$$

$$\rho u \frac{du}{dx} + \frac{dP}{dx} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{2}(\rho_2 u_2 + \rho_1 u_1)(u_2 - u_1) + P_2 - P_1 = 0, \quad (4.27)$$

$$H + \frac{u^2}{2} = H_0 \Leftrightarrow H(T_2) + \frac{u_2^2}{2} = H_0, \quad (4.28)$$

$$\frac{dy_i}{dx} = \frac{1}{\rho u} W_i, i = 1, \dots, N \Leftrightarrow \gamma_{i2} - \gamma_{i1} - s \Delta x \frac{W_{i2}}{\rho_2 u_2} - (1-s) \Delta x \frac{W_{i1}}{\rho_1 u_1} = 0. \quad (4.29)$$

Здесь s — параметр «неявности» разностной схемы [6] (в расчётах $s = 0,4$). С использованием (4.26) и (4.24) уравнение (4.27) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{(F_1 + F_2)(u_2 - u_1)}{2F_1 F_2} + \frac{RS_2 T_2}{u_2 F_2} - \frac{RS_1 T_1}{u_1 F_1} = 0, S = \sum_{i=1}^N \gamma_i, \quad (4.30)$$

и из него может быть получено выражение для T_2 как функции u_2 :

$$T_2 = \frac{RS_1 T_1 F_2 u_2}{RS_2 u_1 F_1} - \frac{u_2 (F_1 + F_2)(u_2 - u_1)}{2F_1 RS_2} \text{ и } \frac{dT_2}{du_2} = \frac{RS_1 T_1 F_2}{RS_2 u_1 F_1} - \frac{(F_1 + F_2)(2u_2 - u_1)}{2F_1 RS_2}. \quad (4.31)$$

Подставим (4.31) в (4.28) и получим нелинейное уравнение, из которого при фиксированных концентрациях может быть найдено u_2 :

$$\Phi(u_2) = \frac{u_2^2}{2} + H(T_2(u_2)) - H_0 = 0, \quad (4.32)$$

$$\frac{d\Phi}{du_2} = u_2 + H_T \frac{dT_2}{du_2} = u_2 + H_T \left(\frac{T_2}{u_2} - \frac{u_2(F_1 + F_2)}{2RF_1S_2} \right). \quad (4.33)$$

Здесь

$$H_T = \left. \frac{dH}{dT} \right|_{T=T_2}.$$

С учётом (4.24) выражение для скорости звука имеет вид:

$$a_2^2 = \frac{RS_2T_2H_T}{H_T - RS_2}. \quad (4.34)$$

С использованием (4.34) можно получить значение для u_2 , при котором (4.33) обращается в ноль:

$$u_2^2 = \frac{2a_2^2}{\left(1 + \frac{H_T F_2 - RS_2 F_1}{F_1(H_T - RS_2)} \right)}. \quad (4.35)$$

Значение правой части (4.35) при уменьшении шага интегрирования стремится к квадрату скорости звука a_2^2 . Таким образом, при $u_2 < a_2$ $\frac{d\Phi}{du_2} > 0$, при $u_2 > a_2$ $\frac{d\Phi}{du_2} < 0$, и, следовательно, (4.32) имеет два корня: «дозвуковой» и «сверхзвуковой», если $\Phi(a_2) > 0$, и не имеет корней, если $\Phi(a_2) < 0$.

Для интегрирования уравнений химической кинетики (4.13) используется модифицированный метод У. Г. Пирумова [6-8], на каждой итерации которого с высокой точностью решается уравнение (4.32).

Решение системы (4.26) – (4.29) зависит от величины расхода Q . Для его нахождения используется итерационный процесс, при котором на каждом шаге интегрирования определяются значения выражений $M^2 - 1$ и $\frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F}$. Если $M^2 - 1 < 0$ и $\frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F} = 0$, то решение существует, но поток остаётся дозвуковым, и для поиска решения с переходом через скорость звука расход Q необходимо увеличить. Если же $M^2 = 1$, но

$\frac{1}{\rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (H_T \rho_{\gamma_i} - \rho_T H_{\gamma_i}) W_i + \frac{u F'}{F} \neq 0$, то поток разгоняется сильнее, чем успевает «релаксировать» состав, т. е. выполняется первое условие (4.20) и не выполняется второе, следовательно, расход Q необходимо уменьшить. Таким образом, для поиска решения с переходом через скорость звука необходимо использовать специальные алгоритмы прохождения особой точки — точки, в которой выполняется условие (4.20).

Значения параметров течения в начальном сечении находятся из расчёта химически равновесного течения в сопле по методике, приведённой в предыдущем разделе, при этом величина расхода Q соответствует «неравновесному» расчёту.

Для иллюстрации предлагаемого алгоритма прохождения особой точки рассмотрим течение, реализующееся в сопле ЖРД (рис. 4.1), радиус критического сечения $R_* = 0,0196$ м, $R_0 / R_* = 2,5$, $x_* / R_* = 14,93$, $R_K / R_* = 23,65$, $x_K / R_* = 79$, работающем на несимметричном диметилгидразине $((\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2)$ и азотном тетраксиде (N_2O_4) , давление в камере сгорания — 10^7 Па, коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0,9$ [4].

Химические процессы в продуктах сгорания моделировались кинетическим механизмом, включающем 15 обратимых реакций (табл. 4.1, [6]), в которых участвовали 12 компонентов: H_2O , H_2 , N_2 , CO_2 , CO , OH , O_2 , NO , C , H , O , N . Термодинамические свойства веществ заимствовались из [3].

Таблица 4.1

Реакция	$\vec{q}^{(r)}$	$A, \left[\frac{(\text{моль/м}^3)^{\vec{q}^{(r)}-1}}{\text{с}} \right]$	n	E, K
$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	3	$3,500 \cdot 10^8$	0	1057
$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	3	$1,2 \cdot 10^{14}$	-1,0	0,00
$\text{O} + \text{N} + \text{M} \Leftrightarrow \text{NO} + \text{M}$	3	$3,3 \cdot 10^9$	0	0,00
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	3	$1,14 \cdot 10^{14}$	-1,5	0,00
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	3	$5,500 \cdot 10^{11}$	-0,87	0,00
$\text{N} + \text{N} + \text{M} \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	3	$2,7 \cdot 10^{10}$	-0,5	0,00
$\text{H} + \text{O} + \text{M} \Leftrightarrow \text{OH} + \text{M}$	3	$3,3 \cdot 10^{12}$	-0,5	0,00
$\text{H}_2 + \text{OH} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,00	4328
$\text{H}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$	2	$1,3 \cdot 10^{10}$	0,00	4962
$\text{O}_2 + \text{H} \Leftrightarrow \text{OH} + \text{H}$	2	$2,2 \cdot 10^{11}$	0,00	8304
$\text{O}_2 + \text{N}_2 \Leftrightarrow \text{NO} + \text{NO}$	2	$5,2 \cdot 10^{10}$	0,00	53850
$\text{NO} + \text{N} \Leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	2	$3,0 \cdot 10^{10}$	0,00	101
$\text{NO} + \text{O} \Leftrightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	2	$1,1 \cdot 10^{10}$	0,00	20990
$\text{OH} + \text{OH} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	2	$1,0 \cdot 10^{10}$	0,00	604
$\text{CO} + \text{OH} \Leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	2	$2,5 \cdot 10^9$	0,00	2567

На рисунке 4.2 приводятся рассчитанные зависимости изменения скорости от продольной координаты в окрестности особой точки. Значение расхода газа Q при получении кривых 1, 2 отличается на 10^{-10} кг. Вдоль кривой 1 по мере приближения к особой точке $\frac{du}{dx} \rightarrow \infty$, на кривой 2 существует точка, в которой $\frac{du}{dx} = 0$. Для прохождения особой точки предлагается использовать следующий алгоритм. На первом этапе с высокой точностью ($\varepsilon \approx 10^{-10}$ кг/с) находился расход Q , соответствующий неравновесному течению в сопле. Затем вдоль кривых 1 и 2, соответствующих режиму запирания и дозвуковому течению (все параметры вдоль них совпадают с высокой точностью вплоть до малой окрестности особой точки), находилась точка x_1 , в

которой значения производной скорости по продольной координате $\frac{du}{dx}$ отличаются на 1%. На втором этапе решалась система уравнений (4.26), (4.28), (4.29), вместо уравнения (4.27) предполагалось, что:

$$u \frac{du}{dx} = \text{const} = u_1 \quad (4.36)$$

и равно соответствующему значению на дозвуковой ветви решения (кривая 2, рис. 4.2). Соответственно, $u(x) = \sqrt{u^2(x_1) + 2u_1'(x - x_1)}$, переход через скорость звука происходил при $x = x_2$. Решение велось до одновременного выполнения условий при $x = x_3$.

$$M > 1 \quad \text{и} \quad \frac{1}{u \rho^2 H_T} \sum_{i=1}^N (\rho_{\gamma_i} H_T - H_{\gamma_i} \rho_T) W_i + \frac{F'_x}{F} > 0. \quad (4.37)$$

В процессе решения контролировалось условие неубывания энтропии:

$$\frac{dS}{dx} \geq 0. \quad (4.38)$$

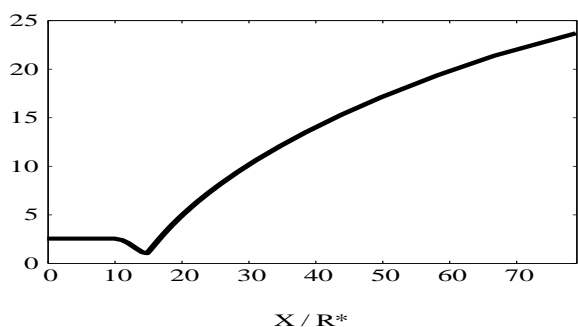


Рис. 4.1. Контур сопла

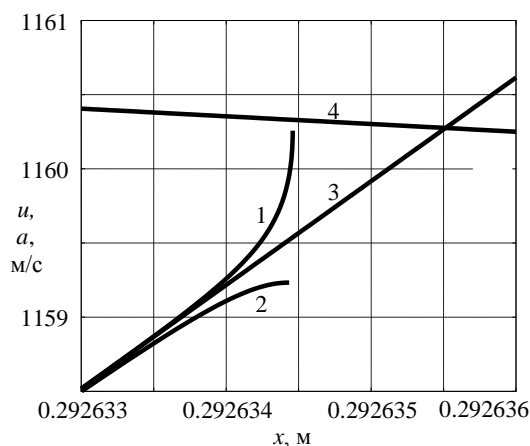


Рис. 4.2. Зависимость скорости (1–3) и скорости звука (4) от продольной координаты: 1 — режим запираания, 2 — дозвуковой режим течения, 3 — прохождение особой точки

На третьем этапе при $x > x_3$ решалась прямая задача для сверхзвукового течения, не имеющая особенностей.

Необходимо отметить, что при больших значениях u_1' условие (4.38) может нарушаться. Выбиралось максимальное значение u_1' (и соответствующая т. x_1), при котором выполнялись условия (4.37), (4.38). В качестве результата расчёта неравновесного течения в сопле с переходом через скорость звука принималось: до т. x_1 «дозвуковое» решение системы (4.26) – (4.29); далее, до выполнения условий (4.37), решение системы (4.26, 4.28, 4.29, 4.36); далее «сверхзвуковое» решение системы (4.26) – (4.29).

Рассмотрим влияние давления в камере сгорания и коэффициента избытка окислителя на параметры течения в сопле. На рис. 4.3 приводятся изменения параметров течения в зависимости от продольной координаты, полученные при решении прямой задачи в «неравновесной» и «равновесной» постановках. Из рис. 4.3, в частности, видно, что в сверхзвуковой части сопла температура ниже в «неравновесном» расчёте (рис. 4.3а, кривые 5,6), а также, что происходит «замораживание» состава продуктов сгорания, при этом концентрации токсичных компонентов в равновесном и неравновесном расчётах существенно отличаются (рис. 4.3б, кривые 3,4 и 5,6).

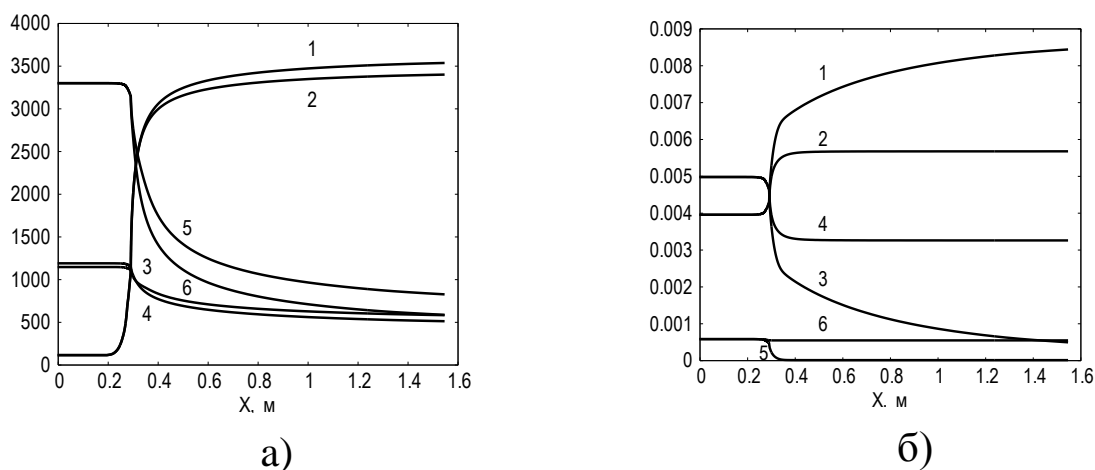


Рис. 4.3. «Равновесное» и «неравновесное» распределение параметров в сопле ЖРД: $P_K = 5$ МПа, $\alpha_{ок} = 0, 1, 3, 5$ — равновесное течение, 2, 4, 6 — неравновесное течение: а) 1, 2 — скорость, 3, 4 — скорость звука, 5, 6 — температура; б) мольно-массовые концентрации: 1, 2 — CO_2 , 3, 4 — CO , 5, 6 — NO

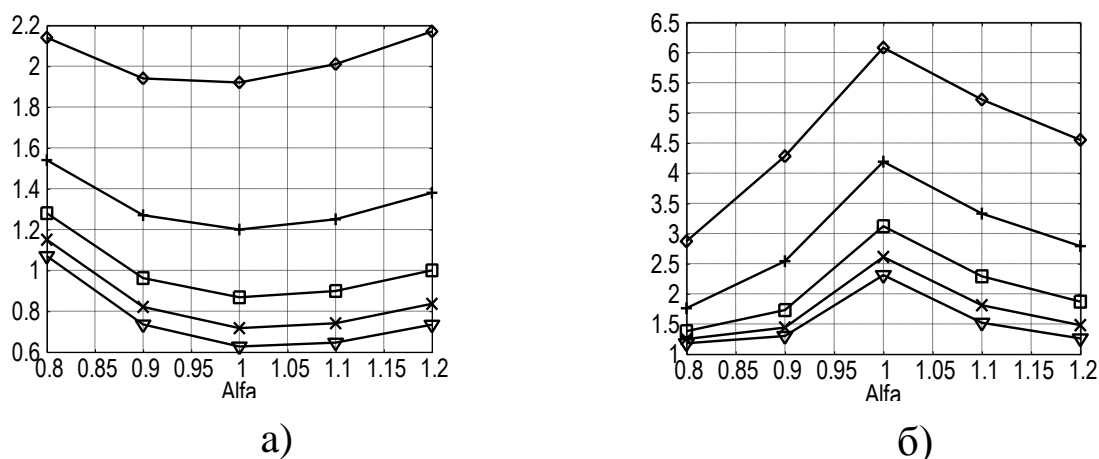


Рис. 4.4. Зависимость отличия «неравновесного» и «равновесного» расходов (а) и потерь удельного импульса (б) на срезе сопла от коэффициента избытка окислителя при различных давлениях в камере сгорания:

P_k : \diamond — 2 МПа, $+$ — 5 МПа, \square — 10 МПа, \times — 15 МПа, ∇ — 20 МПа

Расход, полученный в результате решения «неравновесной» задачи, превышает соответствующее значение «равновесного» расхода на десятые доли процента (рис. 4.4а), потери удельного импульса могут составлять несколько процентов (рис. 4.4б) (величины потерь хорошо коррелируют с данными [5]). С ростом давления в камере сгорания отличия уменьшаются.

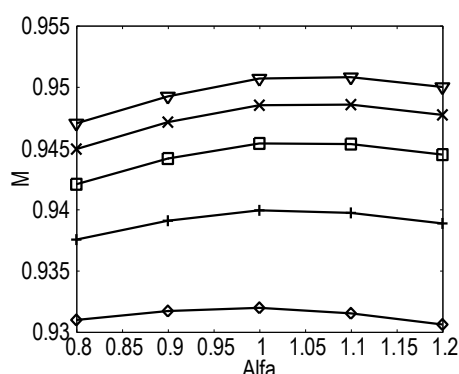


Рис. 4.5. Зависимость максимального числа Маха, достигаемого при «неравновесном» расчёте с «равновесным» расходом, от коэффициента избытка окислителя при различных давлениях в камере сгорания

P_k : \diamond — 2 МПа, $+$ — 5 МПа, \square — 10 МПа, \times — 15 МПа, ∇ — 20 МПа

Если проводить математическое моделирование «неравновесного» течения с «равновесным» расходом, то будет реализовываться дозвуковой режим течения. Максимальное достигаемое в этом случае число Маха в сопле с ростом давления в камере сгорания увеличивается (рис. 4.5). Как уже отмечалось, при решении «неравновесной»

прямой задачи переход через скорость звука происходит в расширяющейся части сопла. В рассматриваемых вариантах заметное отличие точки перехода от критического сечения наблюдается при давлении в камере сгорания, превышающем 10 МПа, координата точки перехода увеличивается с ростом давления (рис. 4.6).

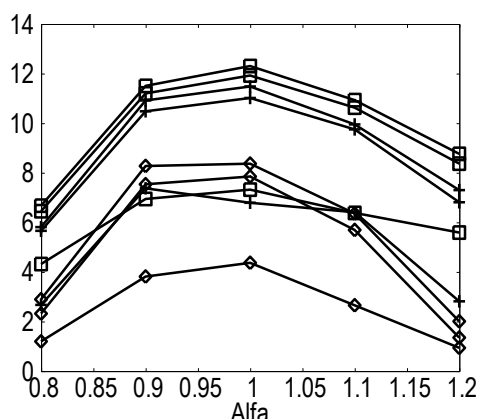


Рис. 4.6. Зависимость расстояния, на котором заканчивался «первый этап» (т. x_1), достигалось значение $M = 1$ (т. x_2) и начинался «третий этап» (т. x_3) от коэффициента избытка окислителя при различных давлениях в камере сгорания P_k : \diamond — 10 МПа, $+$ — 15 МПа, \square — 20 МПа

Вышеописанный метод расчёта является достаточно затратным с вычислительной точки зрения, поэтому на практике задача расчёта «неравновесного» течения в сопле часто решается в так называемой «обратной» постановке. Было замечено, что зависимость плотности $\rho(x)$ (давления $P(x)$) от продольной координаты, получаемая в результате решения «неравновесной» задачи, не сильно отличается от соответствующей зависимости, полученной при решении «равновесной» задачи. Если считать, что $\rho(x)$ известно, то система уравнений (4.26) – (4.29) уже не содержит особенности и существенно упрощается и сводится к системе (4.36) – (4.38).

Решение «обратной» задачи сводится к интегрированию системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики (разностная аппроксимация методом У. Г. Пирумова (4.29), на каждой итерации которого с высокой точностью решается разностный аналог (4.40) дифференциального уравнения (4.39), которое является следствием (4.27) – (4.28)). Из нелинейного уравнения (4.40), которое является двухточечной разностной аппроксимацией (4.39)

при известных параметрах в точке 1 и ρ_2 , а также фиксированных концентрациях γ_{i2} итерационным методом может быть найдена температура в искомой точке T_2 , из (4.41) — скорость u_2 .

$$dH - \frac{1}{\rho(x)} d(\rho(x)RT \sum_{i=1}^N \gamma_i) = 0 \Leftrightarrow \quad (4.39)$$

$$\Leftrightarrow H_2 - H_1 - \frac{R}{2} \left(\frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_1} \right) (\rho_2 T_2 \Sigma_2 - \rho_1 T_1 \Sigma_1) = 0, \quad (4.40)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \gamma_i H_i(T), \quad \Sigma = \sum_{i=1}^N \gamma_i, \quad u = \sqrt{2(H_0 - H)}, \quad (4.41)$$

$$\frac{d\gamma_i}{dx} = \frac{W_i(\rho, T, \gamma_1, \dots, \gamma_N)}{\rho u}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (4.42)$$

Давление P определяется из уравнения состояния (4.24)

$$P = \rho R \sum_{i=1}^N \gamma_i T. \text{ Начальные значения скорости } u(x_0) \text{ и температуры } T(x_0)$$

находятся из равновесного расчёта. Для контроля точности решения используется уравнение сохранения расхода $\rho u F = Q_0$, из которого находится в каждой точке x площадь канала $\tilde{F}(x)$: $\tilde{F}(x) = \frac{Q_0}{\rho(x)u(x)}$, соответствующая решению «обратной» задачи (4.39) – (4.42), которая сравнивается с реальным «железным» контуром $F(x)$.

Необходимо отметить, что если при решении «обратной» задачи в качестве распределения плотности задать распределение $\rho(x)$, полученное из решения «прямой» задачи, то результаты решения «прямой» и «обратной» задачи должны полностью совпасть.

Рассмотрим пример моделирования течения в камере сгорания и сопле жидкостного ракетного двигателя, геометрические размеры которого аналогичны предыдущему примеру. В качестве горючего рассмотрим метилгидразин CH_3NHNH_2 , в качестве окислителя — азотный тетраксид N_2O_4 , коэффициент избытка окислителя α будем считать равным 1,05, полноту сгорания β — 0,95, давление в камере сгорания — $1,01325 \cdot 10^7$ Па.

В соответствии с [4] (см. пример 2.1) стехиометрическое соотношение горючее—окислитель: $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + 1,25 \text{ N}_2\text{O}_4$, молекулярная

масса CH_3NHNH_2 равна 46,0718 г/моль, N_2O_4 — 92,011 г/моль, энтальпии образования:

$$\Delta_f H_{\text{CH}_3\text{NHNH}_2}(298,15) = 1175,1 \text{ КДж/кг}, \quad \Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4}(298,15) = -212,5 \text{ КДж/кг}.$$

В начале рассчитаем параметры в камере сгорания. Вычислим энтальпию топлива при 298,15 К:

$$H_0 = \frac{1175,1 \cdot 46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot (-212,5) \cdot 92,011}{1 \cdot 46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011} = 170,69 \text{ КДж/кг}.$$

Условный молекулярный вес топлива:

$$M_0 = \frac{46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011}{1 + 1,05 \cdot 1,25} = 72,1454 \text{ г/моль} = 72,1454 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}.$$

А также мольно-массовые концентрации элементов в топливе, которые не изменяются в процессе моделирования:

$$\gamma_C^0 = \frac{1}{(46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011) \cdot 10^{-3}} = 5,9939 \text{ моль/кг},$$

$$\gamma_H^0 = \frac{6}{(46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011) \cdot 10^{-3}} = 35,9634 \text{ моль/кг},$$

$$\gamma_O^0 = \frac{1,05 \cdot 1,25 \cdot 4}{(46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011) \cdot 10^{-3}} = 31,4680 \text{ моль/кг},$$

$$\gamma_N^0 = \frac{2 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 2}{(46,0718 + 1,05 \cdot 1,25 \cdot 92,011) \cdot 10^{-3}} = 27,7218 \text{ моль/кг}.$$

Решаем задачу расчёта равновесного состава при заданных давлении и энтальпии (см. раздел 2.6) и получаем идеальную температуру $T = 3408,2 \text{ К}$. Умножаем её на полноту сгорания и получаем температуру в камере сгорания: $T_{\text{КС}} = 3408,2 \cdot 0,95 = 3273,8 \text{ К}$. Далее решаем задачу расчёта равновесного состава при заданных давлении и температуре (см. раздел 2.4) и получаем окончательные значения параметров в камере сгорания, которые приводятся в табл. 4.2.

Таблица 4.2

	Формула	С, Кг атомов/кг вещ-ва	Н	О	Н	$\Delta_f H(298,15),$ КДж/кг
Горючее	CH_3NHNH_2	0,2607	0,1313	0	0,6080	1175,1
Окислитель	N_2O_4	0	0	0,6955	0,3045	-212,5
Продукты сгорания		0,0720	0,0362	0,5035	0,3883	-599,6

$\alpha/\alpha_{\text{СТ}}$	$\alpha_{\text{В}}/\alpha_{\text{ВСТ}}$	$T, \text{ К}$	$\rho, \text{ Кг/м}^3$	$S,$ КДж/кг	$M, \text{ г/моль}$	C_p / C_v
1,0500	2,6212	3237,8	9,3090	10470,4	24,7320	1,14026

Концентрации	СО	СО ₂	Н ₂	ОН	Н ₂ О	О ₂	Н ₂	NO	Н	О
Моль/кг	1,727	4,267	0,839	1,369	16,37	1,323	13,54	0,649	0,180	0,175
Моль вещ-ва/моль смеси	0,043	0,106	0,207	0,034	0,405	0,033	0,335	0,016	0,004	0,004
Кг вещ-ва/кг смеси	0,048	0,188	0,002	0,023	0,295	0,042	0,379	0,019	<0,001	0,003

Далее рассчитываем равновесное течение в сопле, соответственно находим и параметры в критическом сечении и расход. Необходимо отметить, что равновесное течение зависит только от отношения текущей площади сопла к площади критического сечения и не зависит от продольной координаты. Из «равновесного» расчёта задаем начальные данные для «неравновесного» при $x=x_0$. В рассматриваемом примере:

Таблица 4.3

X , м	U , м/с	T , К	ρ , Кг/м ³	P , Па	M , г/моль	Q , Кг/с
0	106,75	3236,0	9,2663	$1,00796 \cdot 10^7$	24,7340	7,46135

Концентра- ции	CO	CO ₂	H ₂	OH	H ₂ O	O ₂	N ₂	NO	H	O
Моль/кг	1,724	4,270	0,837	1,366	16,37	1,322	13,54	0,648	0,18	0,175

«Неравновесный» расчёт проводим в «обратной» постановке, возможность наличия противодействия в окружающей среде не учитывалась. На рис. 4.7–4.10 и в табл. 4.4 представлены полученные параметры течения продуктов сгорания в «равновесном» и «неравновесном» приближениях. Скорость и температура на выходе из сопла выше при «равновесном» моделировании (рис. 4.7). При «неравновесном» моделировании в сверхзвуковой части сопла из-за конечности скоростей химических реакций происходит «заморозка» состава (рис. 4.8), что соответствует реально наблюдаемым явлениям, в частности, достаточно точно предсказываются концентрации токсичных компонентов (CO, NO), попадающих в окружающее пространство.

Таблица 4.4

x	0,292628		0,300104		0,500543		1,56800	
	Равн.	Неравн.	Равн.	Неравн.	Равн.	Неравн.	Равн.	Неравн.
u	1076,8	1078,2	1852,4	1854,6	3095,9	3059,7	3357,2	3301,9
P	$5,84 \cdot 10^6$	$5,83 \cdot 10^6$	$1,76 \cdot 10^6$	$1,74 \cdot 10^6$	$1,22 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^4$	$6,80 \cdot 10^2$	$6,06 \cdot 10^2$
T	3055,6	3049,9	2682,0	$2645,3 \cdot 10^3$	1207,9	1092,8	653,7	575,8
ρ	5,7417	5,7417	2,0040	2,0040	0,0316	0,0316	0,0032	0,0032
M	24,97	24,97	25,43	25,38	25,92	25,61	25,92	25,61
CO	1,3913	1,4046	0,7165	0,8268	<0,0001	0,4176	<0,0001	0,4137
CO ₂	4,6026	4,5894	5,2774	5,1671	5,9939	5,5763	5,9939	5,5802
H ₂	0,6685	0,6731	0,3504	0,3870	<0,0001	0,2689	<0,0001	0,2595
OH	1,0859	1,0728	0,5798	0,5590	0,0003	0,0498	<0,0001	0,0114
H ₂ O	16,707	16,709	17,318	17,289	17,982	17,626	17,982	17,642
O ₂	1,2212	1,1924	0,9847	0,9094	0,7484	0,8024	0,7492	0,8166
N ₂	13,605	13,563	13,721	13,565	13,860	13,566	13,861	13,566
NO	0,5114	0,5956	0,2800	0,5915	0,0016	0,5907	<0,0001	0,5908
H	0,1266	0,1263	0,0471	0,0519	<0,0001	0,1235	<0,0001	0,1496
O	0,1249	0,1225	0,0496	0,0485	<0,0001	0,0262	<0,0001	0,0168

«Неравновесный» расчёт проводился в «обратной» постановке при известном распределении плотности, рассчитанном в равновесном приближении (рис. 4.9, кривая 3, табл. 4.4). Сравнение результатов равновесного и неравновесного расчётов позволяет определить потери удельного импульса сопла, связанные с химической «неравновесностью» (рис. 4.9), для рассмотренного варианта они составляют 1,8 %.

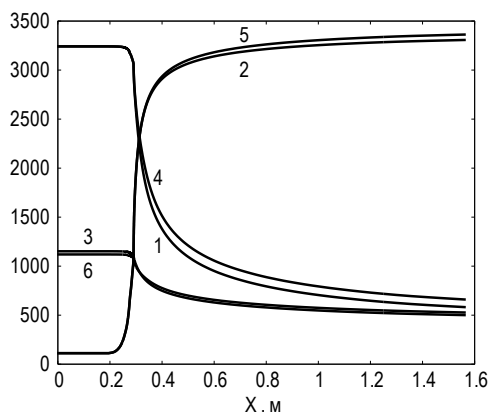


Рис. 4.7. Распределение параметров в сопле: 1, 4 — температура, 2, 5 — скорость, 3, 6 — скорость звука; 1–3 — «неравновесный» расчёт, 4–6 — «равновесный» расчёт

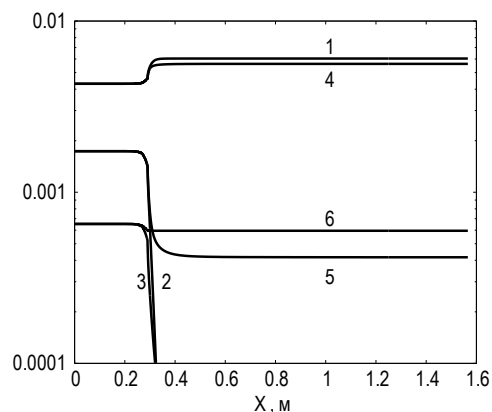


Рис. 4.8. Распределение концентраций в сопле: 1, 4 — CO_2 , 2, 5 — CO , 3, 6 — NO ; 1–3 — «равновесный» расчёт, 4–6 — «неравновесный» расчёт

Точность, с которой «обратная» задача позволяет рассчитать одномерное стационарное течение в сопле, характеризуется отличием «неравновесного» контура сопла от железного (рис. 4.10). Контура практически совпадают до $x = 0,6$ и отличаются на 0,6% на срезе.

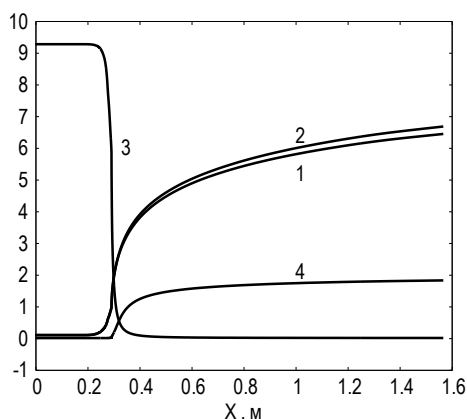


Рис. 4.9. Распределение параметров в сопле: 1 — число Маха в «неравновесном» расчёте, 2 — число Маха в «равновесном» расчёте, 3 — плотность, 4 — потери удельного импульса

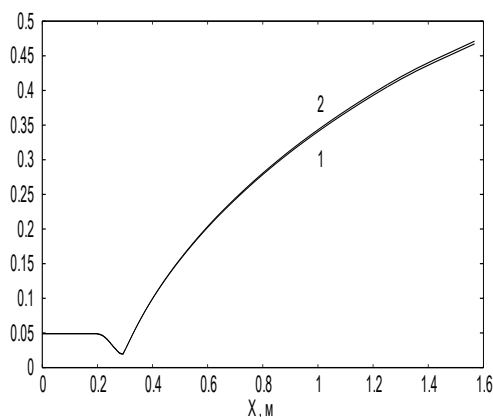


Рис. 4.10. Контур сопла: 1 — железный контур, 2 — контур, полученный при решении обратной задачи

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика // Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева — М.: Научно-издательский центр механики. 2002. — 368 с.
2. Химия горения: Пер. с англ. Под ред. У. Гардинера, мл. — М.: Мир. 1988. — 464 с.: ил.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 4-х т. // Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. — М.: Наука. 1982.
4. В. Е. Алемасов, А. Ф. Дрегаллин, А. Л. Тишин. Теория ракетных двигателей. Учебное пособие. Машиностроение. 1987. — 464 с.
5. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Справочник // Под ред. В. П. Глушко. — М: Изд-во АН СССР. Т. IV. 1973. — 528 с.
6. У. Г. Пирумов, Г. С. Росляков. Газовая динамика сопел. — М.: Наука, Физматлит. 1990. — 368 с.
7. У. Г. Пирумов. Математическое моделирование в проблемах охраны воздушного бассейна. — М.: Изд-во МАИ. 2001. — 340 с.: ил.
8. А. Б. Алатырцев, В. Ю. Гидаспов, И. Э. Иванов и др. Физико-математические модели в экологии. М.: Изд-во МАИ. 2011. — 212 с.: ил.

**Гидаспов Владимир Юрьевич
Северина Наталья Сергеевна**

**ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ МОДЕЛИ
И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ АЛГОРИТМЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ.
ТЕРМОДИНАМИКА И ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА**

*Книга издана в авторской редакции,
оригинал-макет предоставлен авторами.*

Подписано в печать 03.12.2014. Формат 60 × 84/16.
Печать цифровая. Бумага офсетная. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 4,88. Тираж 500 экз.
