

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 533.32

ОБ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИИ МЕТОДИКИ ВЫЧИСЛЕНИЯ
ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Г. Я. Савельев, Н. В. Шутов
(Москва)

Наиболее общей и теоретически обоснованной формой уравнения состояния реальных газов является уравнение в вириальной форме, представляющие собой разложение фактора сжимаемости $z = pV/RT$ в ряд по степеням плотности $1/V$

$$z = 1 + B/V + C/V^2 + \dots, \quad (1)$$

где p, V, T — параметры состояния; R — газовая постоянная; B — второй и C — третий вириальные коэффициенты. Уравнение в форме (1) оказывается довольно точным в области высоких давлений и температур [1, 2], и потому может использоваться, в частности, при составлении машинных программ для расчета процессов взрыва и детонации в газах, а также процессов сжатия газов сильными ударными волнами. Известно, что область применимости уравнения (1) определяется как числом членов вириального ряда, так и степенью совершенства потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия, если для определения коэффициентов B, C, \dots используются теоретические методы.

Общие выражения для вириальных коэффициентов выводятся с помощью методов статической физики [3]. Однако в связи со сложностью этих выражений практическое вычисление вириальных коэффициентов является весьма трудоемкой задачей. При вычислении величин B, C, \dots , характеризующих взаимодействие двух, трех и более молекул, обычно используются модельные сферически симметричные потенциалы, с помощью которых приближенно описывается межмолекулярное взаимодействие [4]. Применение таких потенциалов даже в случае сравнительно простых аналитических зависимостей от двух или трех параметров приводит к положительным результатам при вычислении 2-го и 3-го вириальных коэффициентов [5]. Как следует из рассмотрения соответствующих аналитических зависимостей, расчет 2-го вириального коэффициента связан с вычислением однократного, а в случае 3-го вириального коэффициента трехкратного интеграла [5—8]. Следует отметить, что имеются и другие способы вычисления 3-го вириального коэффициента [9—12]. Однако в работах [6, 7, 13, 14] показано, что способ непосредственного интегрирования менее сложен и более точен.

Рассмотрим 3-й вириальный коэффициент в случае аддитивности сил межмолекулярного взаимодействия [3]

$$C = -\frac{2}{3} \pi N^2 \beta_2, \quad \beta_2 = \frac{1}{2V} \iiint f_{12} f_{23} f_{13} dV_1 dV_2 dV_3$$

$$f_{ij} = \exp(-U_{ij}/kT) - 1, \quad dV_i = dx_i dy_i dz_i, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; N — число Авогадро; U_{ij} — потенциал взаимодействия i -й и j -й молекул, находящихся на расстоянии r_{ij} . Здесь положение i -й молекулы задается декартовыми координатами, а интегрирование распространяется на объем V , занимаемый газом.

Чтобы упростить выражение (2), целесообразно вместо декартовых координат второй и третьей молекул ввести переменные $r_2, \varphi_2, \theta_2, r_3, \varphi_3, \theta_3$ согласно схеме, приведенной на рисунке, где φ_2, φ_3 — углы между плоскостями $A12, xoz$ и $A12, 123$ соответственно. В этом случае подынтегральная функция становится зависимой только от пе-

ременных r_2, r_3, θ_3 . В результате интегрирования по остальным переменным $x_1, y_1, z_1, \varphi_2, \varphi_3, \theta_2$ получается множитель $8\pi^2 V$, а выражение третьего вириального коэффициента можно записать в виде

$$C = -\frac{8\pi^2 N^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi f_{12} f_{23} f_{13} r_2^2 r_3^2 \sin \theta_3 dr_2 dr_3 d\theta_3. \quad (3)$$

Если величину C и переменные r_2, r_3 отнести соответственно к параметрам $B_0 = (2\pi\sigma^3 N/3)^2, \sigma$, то соотношение (3) упрощается:

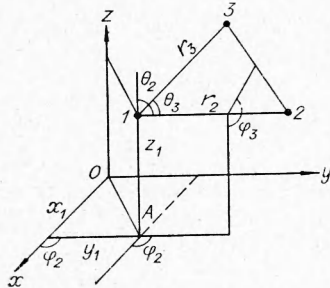
$$C^* = C/B_0,$$

$$C^* = -6 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi f_{12} f_{23} f_{13} \xi_2^2 \xi_3^2 \sin \theta_3 d\xi_2 d\xi_3 d\theta_3, \quad (4)$$

где $\xi_i = r_i / \sigma$.

Обычно соотношение типа (4) берется за основу при составлении программы расчета 3-го вириального коэффициента на ЭВМ [5-7]. В качестве численного метода вычисления трехкратного интеграла используется формула Симпсона для однократного интеграла [15], применяемая последовательно при интегрировании по каждой переменной. При этом бесконечный интервал интегрирования $0 \div \infty$ заменяется конечным отрезком $0 \div \xi$, а шаг интегрирования Δ принимается за постоянную величину. В работе [13] указывается, что такая замена служит одним из источников ошибок вычислений.

Чтобы избежать ошибок, связанных с выбором величины ξ , разделим промежуток интегрирования $0 \div \infty$ по переменным ξ_i на две части $0 \div 1$ и $1 \div \infty$. На промежутке $1 \div \infty$ произведем замену переменных $\zeta_i = 1/\xi_i$, после чего получим окончательное выражение для 3-го приведенного вириального коэффициента, подлежащее непосредственному вычислению на ЭВМ.



$$C^* = -6 \int_0^1 f_{12} \xi_2^2 I_2 d\xi_2 - 6 \int_0^1 f_{12} \zeta_2^{-4} I_2 d\zeta_2,$$

$$I_2 = \int_0^1 f_{13} \xi_3^2 I_1 d\xi_3 + \int_0^1 f_{13} \zeta_3^{-4} I_1 d\zeta_3,$$

$$I_1 = \int_0^\pi f_{23} \sin \theta_3 d\theta_3. \quad (5)$$

Основное различие между соотношениями (4) и (5) заключается в том, что интегрирование по бесконечному промежутку $0 \div \infty$ заменяется интегрированием на двух отрезках $0 \div 1$, в результате чего необходимость в решении задачи о выборе величины ξ отпадает, источник погрешностей, связанных с заменой бесконечного интервала конечным исчезает, а время вычисления 3-го вириального коэффициента существенно уменьшается при выборе одного и того же значения шага интегрирования. Например, в работе [7] расчеты выполняются при следующих условиях: $\xi = 21,25, \Delta = 0,0125$, а количество разбиений отрезка $0 \div \xi$ равняется 1700. С другой стороны, при той же величине шага интегрирования количество разбиений двух отрезков $0 \div 1$ равняется 160. Таким образом, за счет введения замены $\zeta_i = 1/\xi_i$ на интервале $1 \div \infty$ время, необходимое для интегрирования по одной из переменных ξ_i , сокращается на порядок, а при вычислении 3-го вириального коэффициента на два порядка. Следовательно, в случае применения изложенного метода существенно расширяются возможности теоретических исследований сферически симметричных потенциальных функций, что непосредственно связано с определением области применимости уравнения (1).

В качестве иллюстрации предлагаемого метода в таблице приведены результаты вычислений 3-го вириального коэффициента согласно соотношению (5) для потенциала Леннарда-Джонса 12-6

$$U_{ij} = 4\epsilon [(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6] \quad (6)$$

Третий виркальный коэффициент C^* для потенциала (6)

Δ^{-1}	T^*					
	0,75	1,5	3	5	10	20
3	0,3869	0,3527	0,2414	0,2105	0,4510	0,1999
5	2,4234	0,5584	0,2763	0,2463	1,2312	0,2408
7	-0,9339	0,5402	0,3390	0,2994	0,5389	0,2449
9	-1,4859	0,6157	0,3745	0,3233	0,5734	0,2499
11	-2,2640	0,4210	0,3249	0,3051	0,1232	0,2478
13	-0,9075	0,5912	0,3568	0,3169	0,6641	0,2462
15	-1,6132	0,5632	0,3572	0,3184	0,2873	0,2461
17	-2,0808	0,5170	0,3486	0,3147	0,2855	0,2463
19	-1,6937	0,5437	0,3524	0,3150	0,2856	0,2465
21	-1,7558	0,5500	0,3546	0,3155	0,2862	0,2465
23	-1,8573	0,5410	0,3521	0,3149	0,2862	0,2464
25	-1,7535	0,5430	0,3520	0,3150	0,2860	0,2464
27	-1,7743	0,5442	0,3526	0,3152	0,2861	0,2464
29	-1,8150	0,5432	0,3526	0,3151	0,2861	0,2464
31	-1,7937	0,5431	0,3523	0,3151	0,2861	0,2464
∞^*	-1,7915	0,5434	0,3523	0,3151	0,2861	0,2464
	-1,7920**	0,5434	0,3523	0,3151	0,2861	0,2464

* Взято из работы [7].

** Взято из работы [6], величина Δ приведена в малоизвестных работах [16, 17].

в диапазоне температуры $T^* = kT/\epsilon$ 0,75 ÷ 20 при различных значениях величины шага интегрирования по переменным ξ_r , ξ_z , θ_3/π . Эти результаты сопоставлены с данными [6, 7], при расчете которых была выполнена значительно большая вычислительная работа, во-первых, как было отмечено, за счет разницы в размерах области интегрирования и, во-вторых, за счет использования меньшей величины шага интегрирования. С другой стороны, в силу сравнительной малости шага интегрирования данные [6, 7] можно считать более надежными. Из сравнения результатов вычислений, приведенных в таблице, следует, что при $T^* \geq 3$ сопоставляемые данные полностью совпадают. В случае же низких температур имеет место заметное расхождение, которым, однако, можно пренебречь, если результаты расчетов используются для аппроксимации величины 3-го вириального коэффициента, полученного из опытных данных, либо для сравнения потенциальных функций [5].

Следует отметить, что изложенный выше принцип усовершенствования методики вычисления 3-го вириального коэффициента является особенно эффективным при расчете вириальных коэффициентов с более высокими номерами, что открывает возможности для более широких теоретических исследований с целью расширения области применимости уравнения (1).

Поступила в редакцию
17/X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Антанович, Г. Я. Савельев, М. А. Плотников. ПМТФ, 1969, 3.
2. В. И. Недоступ, А. Г. Слынько. Теплоф. выс. темп., 1970, 8, стр. 917.
3. Д. Майер, М. Гепперт-Майер. Статистическая механика. М., ИЛ, 1952.
4. Д. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
5. A. E. Sherwood, I. M. Prausnitz. J. Chem. Phys., 1964, 41, 413.
6. R. V. Bird, E. L. Spotz, J. O. Hirschfelder. J. Chem. Phys. 1950, 18, 1395.
7. J. A. Barker, P. J. Leonard, A. Potpre. J. Chem. Phys. 1966, 44, 4206.
8. Н. В. Шутов, Г. Я. Савельев. Тез. докл. на III теплофизической конференции. Баку, АН АзССР, 1968, стр. 115.
9. T. Kihara. J. Phys. Soc. Japan, 1951, 6, 184.
10. S. F. Boys, J. Chavitt. Proc. Roy. Soc., 1960, A254, 487.
11. E. W. Montroll, J. E. Mayer. J. Chem. Phys. 1941, 9, 626.
12. J. de Boer, A. Michels. Physica, 1939, 6, 97.

13. J. A. Barker, J. J. Monaghan. J. Chem. Phys., 1962, 36, 2564.
14. J. S. Rowlinson, F. H. Sumner, J. R. Sutton. Trans. Faraday. Soc., 1954, 50, 1.
15. Б. П. Демидович, И. А. Марон. Основы вычислительной математики. М., ГИФМЛ, 1960.
16. R. B. Bird. Ph. D. thesis. University of Wisconsin, 1950.
17. R. B. Bird, E. L. Spatz. University of Wisconsin, CM — 599, Project NO rd 9938 (10 May 1950).

УДК 536.46

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНОГО ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СОСТАВОВ

Э. И. Максимов, К. Г. Шкадинский
(Москва)

Устойчивость стационарного режима горения конденсированных веществ изучалась в работах [1—4] для модели горения Беляева — Зельдовича. Рассматривалась модель как с постоянной температурой поверхности, так и с переменной. Все процессы в газовой фазе и реакционный слой конденсированной фазы предполагались безынерционными.

В данном сообщении будут рассмотрены вопросы устойчивости стационарного режима горения безгазовых конденсированных веществ, теория горения которых разработана в [5, 6]. Продукты горения этих веществ конденсированные, и при анализе устойчивости необходимо учитывать их тепловую инерционность. Здесь отсутствует поверхность раздела фаз и, следовательно, теряет смысл понятие температуры поверхности. Кроме того, будет проведена оценка влияния инерционности зоны реакции. Как показывают результаты некоторых экспериментальных и теоретических исследований [7, 8], ширина зоны реакции может быть существенной¹.

Полагаем, что реакция разложения вещества первого порядка, плотность, теплопроводность и теплоемкость постоянны, тогда режим стационарного горения описывают уравнения баланса тепла и кинетики разложения в следующем виде:

$$\theta_{\xi}^{0''} + W^0 \theta_{\xi}^{0'} - (1 - \eta^0) \exp[-\theta^0/(\gamma - \beta\theta^0)] = 0,$$

$$W^0 \eta'_{\xi} + (1 - \eta) \exp[-\theta^0/(\gamma - \beta\theta^0)] = 0.$$

Граничные условия: при $\xi = \infty$, $\theta^0 = 1$; $\eta = 0$;

$$\text{при } \xi = -\infty; \quad \theta_{\xi}^{0'} = 0, \quad (\theta^0 = \theta_m^0 = 0), \quad \eta = 1,$$

$$\text{где } \xi = x \sqrt{\lambda^{-1} \rho k_0 \exp(-E/RT_m)};$$

$$W^0 = m \sqrt{(\lambda \rho k_0)^{-1} c \exp(E/RT_m)};$$

$$\theta^0 = \frac{T_m - T}{T_m - T_0}; \quad \beta = \frac{RT_m}{E}; \quad \gamma = \frac{RT_m^2}{E(T_m - T_0)};$$

ξ — координата; T — текущая; T_0 — начальная, T_m — конечная температуры, η — весовая доля разложившегося вещества; m — массовая скорость горения; E — энергия активации реакции; k_0 — предэкспонент; c — теплоемкость; λ — теплопроводность; ρ — плотность вещества; R — газовая постоянная. Согласно [5, 8], скорость горения при пренебрежении $\beta\theta^0/\gamma$ в зоне реакции равна

$$W^0 = \sqrt{\gamma} \exp(-\theta_m^0/2\gamma) \approx \sqrt{\gamma}. \quad (1)$$

Функцию тепловыделения аппроксимируем прямоугольником, высота которого равна максимальному тепловыделению

$$\{(1 - \eta) \exp(-\theta_m^0/(\gamma - \beta\theta_m^0))\}_{\max} \approx 1/3,$$

¹ Здесь имеется в виду ширина зоны реакции не по температуре, а по координате.