

В заключение заметим, что аналогично поступательной и вращательной релаксации в рассматриваемой системе [1] решение уравнений (5), (6) сохраняет начальный вид Больцмановского распределения в течение всего релаксационного процесса, при этом температура θ_3 колебательных степеней свободы изменяется по закону

$$\theta_3(t) = T + (T_0 - T) e^{-t/\tau_3} \quad (15)$$

Поступила 24IX1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафарян М. Н., Ступоченко Е. В. Вращательная релаксация двухатомных молекул в легком инертном газе. ПМТФ, 1964, № 4.
2. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд. иностр. лит., М., 1961.
3. Осипов А. И. Колебательная релаксация двухатомных молекул при неадиабатических столкновениях. Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 12.
4. Иванов Г. К., Саянов Ю. С. Теория колебательного возбуждения молекул в импульсном приближении. Докл. АН СССР, 1964, т. 154, № 6.

О СКОРОСТИ ЗВУКА В РЕАГИРУЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

Е. М. Черных (Воронеж)

Решается одномерная задача о распространении звука в двухкомпонентной смеси. Получено выражение для скорости звука в условиях химического равновесия. На примере диссоциации водорода проводится сравнение с результатами работы [1].

Обычно в задачах газовой динамики скорость звука вычисляют по формуле $c = \sqrt{\gamma p/\rho}$, где $\gamma = c_p/c_v$ — отношение удельных теплоемкостей при данной температуре. Однако если рассматривается распространение звука в смеси газов, то эта формула будет справедлива лишь для не реагирующей смеси. В случае изменения состава смеси вследствие химической реакции, когда удельные теплоемкости не остаются постоянными, коэффициент γ будет иметь иной смысл.

Ниже выражение для скорости звука выводится непосредственно из решения уравнений, описывающих распространение малых возмущений в реагирующей среде.

Смесь предполагается двухкомпонентной. Состояние ее характеризуется температурой T , массовой плотностью смеси $\rho = \rho_1 + \rho_2$, массовыми концентрациями $C_1 = \rho_1/\rho$, $C_2 = \rho_2/\rho$; так как $C_1 + C_2 = 1$, то независимой в процессе химической реакции будет одна из концентраций, например C_1 , обозначим ее через C . Предполагая в дальнейшем поток одномерным и пользуясь, как обычно в теории звука, адиабатическим приближением, т. е. пренебрегая вязкостью, диффузией и теплопроводностью, запишем уравнения, характеризующие течение смеси.

Уравнение неразрывности отдельной компоненты при наличии химической реакции будет

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = -m \quad (1)$$

Здесь v — средняя скорость потока смеси, m — массовая скорость химической реакции, которая зависит от концентрации и температуры. В рассматриваемом случае при наличии обратимой равновесной реакции, протекающей в стехиометрическом соотношении [2], для m можно написать выражение

$$m = M (\nu_1' - \nu_1) \left[k_b \left(\frac{C}{\mu_1} \right)^{\nu_1'} \left(\frac{1-C}{\mu_2} \right)^{\nu_2'} \rho^{\nu_1'+\nu_2'-1} - k_f \left(\frac{C}{\mu_1} \right)^{\nu_1} \left(\frac{1-C}{\mu_2} \right)^{\nu_2} \rho^{\nu_1+\nu_2-1} \right] \quad (2)$$

Здесь M — масса молекулы первой компоненты, ν_1 и ν_1' — стехиометрические числа, μ_1 , μ_2 — молекулярные веса компонент, k_f и k_b — константы скоростей прямой и обратной реакций, экспоненциально зависящие от энергии активации (гипотеза Аррениуса)

$$k_f = k \exp \frac{E}{RT}, \quad k_b = k \exp \frac{-(E+r)}{RT} \quad (3)$$

Предполагается, что времена возбуждения прямой и обратной реакций одинаковы, поэтому стерический фактор k один и тот же у k_f и k_b . Отметим сразу, что $m = 0$ будет условием химического равновесия.

Уравнение неразрывности и уравнение количества движения для смеси имеют вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \rho v = 0, \quad \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (4)$$

Условие сохранения энергии при наличии химической реакции имеем в виде

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + v \frac{\partial p}{\partial x} - \rho m Q \quad (c_p = C c_{p_1} + (1 - C) c_{p_2}) \quad (5)$$

Здесь c_p — удельная теплоемкость смеси, p — давление, равное сумме парциальных давлений. Для количества тепла Q , входящего в уравнение (5), имеем

$$Q = r + \int_0^T (c_{p_2} - c_{p_1}) dT$$

Здесь r — удельная теплота реакции, а второй член обусловлен зависимостью теплоемкостей от температуры.

Наконец, чтобы замкнуть систему, нужно добавить уравнение состояния смеси, полученное суммированием уравнений состояния отдельных компонент (R — газовая постоянная смеси)

$$p = \rho R T \quad (R = C R_1 + (1 - C) R_2) \quad (6)$$

Систему уравнений (1), (4) — (6) линеаризируем следующим образом. Все параметры смеси представим в виде суммы невозмущенной части, отмеченной далее индексом 0 внизу, и возмущения, отмеченного штрихом. При этом невозмущенные параметры относятся к состоянию химического равновесия, так что выполняется условие $m = 0$, а на возмущения накладываются следующие ограничения: квадратами и произведениями их можно пренебречь, возмущения зависимых величин получаются как линейная часть в разложении этих величин в ряд в точке химического равновесия:

$$\begin{aligned} C &= C_0 + C', & m &= \frac{\partial m}{\partial C_0} C' + \frac{\partial m}{\partial \rho_0} \rho' + \frac{\partial m}{\partial T_0} T' = m' \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (7)$$

Если определять только скорость звука, а не весь механизм распространения звуковых волн, то можно считать невозмущенную смесь покоящейся $v_0 = 0$ и $v' = v$.

Подставляя (7) в систему уравнений (1), (4) — (5) и отбрасывая члены, содержащие только невозмущенные величины, так как они удовлетворяют этим уравнениям, получим для возмущений систему линейных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho'}{\partial t} + \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial x} &= 0, & \rho_0 \frac{\partial v'}{\partial t} + \frac{\partial p'}{\partial x} &= 0, & \frac{\partial C'}{\partial t} &= -m' \\ \rho_0 c_{p_0} \frac{\partial T'}{\partial t} &= \frac{\partial p'}{\partial t} - \rho_0 Q_0 m', & p' &= \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \rho' + \frac{\partial p}{\partial T_0} T' + \frac{\partial p}{\partial C_0} C' \end{aligned} \quad (8)$$

Решение этой системы ищем в виде

$$\rho' = \rho_0 \xi_\rho e^{i(ax - 2\pi\nu t)}, \quad C' = C_0 \xi_C e^{i(ax - 2\pi\nu t)} \quad (a = 2\pi/\lambda + i\kappa) \text{ и т. д.} \quad (9)$$

Здесь λ — длина волны, κ — коэффициент поглощения, ν — частота, ξ_ρ , ξ_C и т. д. означают безразмерные амплитуды волны; ρ_0 , C_0 и т. д. связаны условием $m = 0$. Для скорости распространения возмущений по известной формуле имеем

$$c = \lambda\nu = \frac{2\pi\nu}{\operatorname{Re} a} = \frac{\omega}{\operatorname{Re} a} \quad (\omega = 2\pi\nu) \quad (10)$$

Подставляя (9) в (8), получим однородную систему линейных алгебраических уравнений для амплитуд $\xi_\rho \xi_C$ и т. д. Решение ее будет нетривиальным, если определитель ее коэффициентов равен нулю. Из этого условия после раскрытия определителя находим зависимость a от частоты ω

$$\frac{a^2}{\omega^2} = \frac{c_{v_0} \omega + i \left[\frac{\partial m}{\partial C} c_v + \frac{\partial m}{\partial T} \left(Q + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial C} \right) \right]_0}{\frac{\partial p}{\partial \rho_0} \left\{ c_{p_0} \omega + i \left[\frac{\partial m}{\partial C} c_p + Q \frac{\partial m}{\partial T} - \frac{\partial m}{\partial \rho} \left(\frac{Q\rho}{T} + \frac{c_p}{RT} \frac{\partial p}{\partial C} \right) \right]_0 \right\}} \quad (11)$$

$$(c_{v_0} = c_{p_0} - R)$$

Отделяя в (11) действительную часть, можно по (10) найти выражение для скорости звука c в зависимости от ω . Формулы для c получаются наиболее простыми в двух предельных случаях. (1) Система безынерционно следует за колебаниями волны, так что все время устанавливается химическое равновесие (2). Система не успевает за изменениями в волне. Первый случай означает, что время релаксации τ мало по сравнению с ω^{-1} . В работе [2] показано, что для смеси газов, реагирующих по стехиометрической схеме, время релаксации связано с производной скорости реакции по концентрации соотношением $\tau = (\partial m / \partial C)^{-1}$.

Тогда условие $\tau < \omega^{-1}$ означает, что $\omega < \partial m / \partial C$. Можно показать, что в этом случае ω будет малым по сравнению с $\partial m / \partial \rho$ и с $\partial m / \partial T$. Производя разложение в ряд по малому параметру $\omega (\partial m / \partial C)^{-1}$ выражения a из (11), получим, ограничиваясь членами первого порядка, для скорости звука при малых ω

$$c_0^2 = \frac{\partial p}{\partial \rho} \frac{\frac{\partial m}{\partial C} c_p + Q \frac{\partial m}{\partial T} - \rho \frac{Q}{T} \frac{\partial m}{\partial \rho} - \frac{c_p}{RT} \frac{\partial p}{\partial C} \frac{\partial m}{\partial \rho}}{\frac{\partial m}{\partial C} c_v + Q \frac{\partial m}{\partial T} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial m}{\partial T} \frac{\partial p}{\partial C}} \Big|_0 \quad (12)$$

Во втором предельном случае систему можно рассматривать как «замороженную» при $c = c_0$, $\rho = \rho_0$, $T = T_0$. В этом случае $\tau > \omega^{-1}$, $\omega > \partial m / \partial C$ и разложение в ряд по малому параметру $\omega^{-1} \partial m / \partial C$ для скорости звука, обозначенной в этом случае c_∞ , дает выражение

$$c_\infty^2 = \frac{c_{p_0}}{c_{v_0}} \frac{\partial p}{\partial \rho_0} \quad (13)$$

Действительное значение скорости звука, вычисленное из (11) при вполне определенном ω , находится между значениями c_0 и c_∞ . Как видно из только что приведенных результатов, формула $c = \sqrt{\gamma p / \rho}$, в которой c_p и c_v берутся при ρ_0 , T_0 пригодна для вычисления скорости звука в смеси лишь в «замороженном» состоянии, когда состав ее не меняется. Отсюда же видно, что на скорость прохождения волн очень высокой частоты наличие реакции в газовой смеси практически не оказывает влияния. Формула же (12) пригодна для вычисления скорости длинных волн, для расчета необходимо знать из химической кинетики конкретную зависимость скорости реакции m от C , ρ , T .

Применим полученный результат к химической реакции типа диссоциации $X_2 \rightleftharpoons 2X - r$, где r , взятое со знаком минус, означает тепло, поглощенное в процессе диссоциации единицей массы газа, т. е. это не что иное, как теплота образования X из элементов X_2 , в предположении, что теплота образования X_2 равна нулю. Пользуясь выражениями (2), (3), записанными для диссоциации, получим для производных в положении равновесия

$$\begin{aligned} \frac{\partial m}{\partial C_0} &= \frac{Mk_b}{\mu_2^2} \rho_0 \frac{1 - C_0^2}{C_0}, & \frac{\partial m}{\partial \rho_0} &= - \frac{Mk_b}{\mu_2^2} (1 - C_0)^2 \\ \frac{\partial m}{\partial T} &= \frac{Mk_b}{\mu_2^2} \rho_0 \frac{r}{RT^2} (1 - C_0)^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Подстановка в (12) дает

$$c_0^2 = \frac{p}{\rho} \left(c_p \frac{2}{(1 - C) C (2 - C)} + \frac{rQ}{RT^2} + \frac{Q}{T} \right) \left(c_v \frac{1 + C}{(1 - C) C} + \frac{rQ}{RT^2} - \frac{r}{T\mu_1} \right)^{-1} \Big|_0 \quad (15)$$

Вводя истинный показатель изоэнтропы при диссоциации $\gamma_D = c_0^2 \rho_0 / p_0$, где c_0^2 вычисляется по формуле (15), видим, что он не совпадает с отношением c_p / c_v .

Производя расчет по формуле (15) для диссоциации водорода (данные химической кинетики брались из справочника [3]), получим, например, при

$$\begin{aligned} T = 3000^\circ \text{K}, & \quad p = 0.010 \text{ ама}, & \quad \gamma_D = 1.123, & \quad c_p / c_v = 1.264 \\ T = 3000^\circ \text{K}, & \quad p = 0.500 \text{ ама}, & \quad \gamma_D = 1.120, & \quad c_p / c_v = 1.206 \\ T = 2200^\circ \text{K}, & \quad p = 0.010 \text{ ама}, & \quad \gamma_D = 1.123, & \quad c_p / c_v = 1.164 \end{aligned}$$

При этих же значениях температуры и давления в работе [1] получены (при помощи чисто термодинамического расчета) для γ_D и c_p / c_v значения соответственно для каждого случая

$$\gamma_D = 1.117, \quad 1.122, \quad 1.117, \quad c_p / c_v = 1.260, \quad 1.180, \quad 1.162$$

Совпадение можно считать удовлетворительным.

Поступила 25 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. S ä n g e r - B r e d t J. Die Rolle der Adiabatenexponenten bei chemisch veränderlichen Gasgemischen. Z. angew. Math. Phys. 1955 vol, 6, № 1, p. 35 (Русск. перев. Зенгер-Бредт И. Некоторые свойства водорода и водяного пара возможных рабочих тел ракет. Изд. иностр. лит., М., 1962)
2. Я н г В. Т. Время релаксации в течениях с химическими реакциями. Ракетная техника, 1962, № 5, стр. 157—160.
3. К э й Дж., Л э б и Т. Таблицы физических и химических постоянных. Физматгиз, 1962.