

## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА СМЕСИ ГАЗОВ В ОТКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В. А. Головин

(Москва)

В [1] рассмотрена задача о течении химически активной смеси газов в системе двух сообщающихся полужамкнутых объемов с подводом вещества. Для ее решения авторы предлагают использовать схему интегрирования Рунге—Кутта в комбинации с методом Ньютона. Можно показать ошибочность этого подхода, который приводит к цели только в том случае, если интегрирование подсистемы дифференциальных уравнений будет осуществляться методом Эйлера. Следует также отметить, что разложение алгебраических уравнений в ряд Тейлора, которое необходимо проводить при решении по методу Ньютона, осуществлялось в [1] только по степеням давления и температуры и, следовательно, имеет приближенный характер.

В настоящей статье предлагается более точный метод решения этой задачи.

Рассмотрим равновесное протекание  $l-s$  химических реакций в термодинамически равновесной идеальной газовой смеси, находящейся в заданном объеме тяжелого поршня, перемещающегося в полуограниченной трубе под действием давления смеси. Массовый расход, химический состав и температуру торможения поступающего в запоршневое пространство газа будем рассматривать как известные функции времени, так как полученные при этом результаты легко могут быть обобщены на случай докритического перетекания смеси в системе двух полужамкнутых объемов, когда  $q_r$ ,  $n_{ri}$ ,  $T_r$  должны определяться соответствующим термодинамическим расчетом. Теплоемкости индивидуальных веществ положим постоянными, а материал стенки трубы и поршня — нетеплопроводным. Ограничиваясь случаем сверхзвукового истечения смеси из окон сброса давления в днище или в стенках трубы, имеем следующую систему уравнений:

уравнение баланса массы смеси

$$dQ/dt = q_r - q_{ок}, \quad (1)$$

где

$$q_{ок} = \xi \sqrt{\mu k \left(\frac{2}{k+1}\right)^{\frac{k+1}{k-1}} \frac{p F_{ок}}{RT}}, \quad k = \frac{c_p}{c_v}$$

уравнение движения поршня

$$m \frac{d^2V}{dt^2} = (p - p_h) F_{тр}^2; \quad (2)$$

уравнение баланса массы химического элемента

$$\frac{dM_q}{dt} = \sum_{i=1}^l a_{qi} \frac{n_{ri}}{\mu_r} q_r - \sum_{i=1}^l a_{qi} \frac{p_i}{p} \frac{q_{ок}}{\mu} \quad (q = 1, 2, \dots, s), \quad (3)$$

$$M_q = \frac{Q}{\mu} \sum_{i=1}^l a_{qi} \frac{p_i}{p} \quad (q = 1, 2, \dots, s); \quad (4)$$

баланс энергии смеси

$$\frac{dU}{dt} = c_{pr} T_r \frac{q_r}{\mu_r} - p \frac{dV}{dt} - c_p T \frac{q_{ок}}{\mu}, \quad (5)$$

где

$$c_V = \sum_{i=1}^l c_{Vi} \frac{p_i}{p}, \quad c_p = c_V + R,$$

$$U = c_V/\mu \cdot QT + E. \quad (6)$$

Изменение химической энергии  $E$  определяется наиболее просто, если преобразовать систему линейно-независимых химических реакций так, чтобы каждое из  $l-s$  произвольно выбранных веществ содержалось в одном и только в одном уравнении. Для повышения точности расчета желательно выбирать такие вещества, которые содержатся в смеси в наибольших количествах, тем более, что концентрации этих веществ  $n_{r_i}$  и  $n_{i_0}$ , как правило, известны с наибольшей достоверностью. Принимая выбранное таким образом  $k$ -е вещество в качестве индикатора  $j$ -й химической реакции, имеем

$$E = \sum_{k=1}^{l-s} E_k M_k, \quad (7)$$

где

$$E_k = \theta_{pj}(T) - \Delta I_j(T);$$

уравнение баланса массы индивидуального вещества

$$M_k = p_k/p \cdot Q/\mu - \Omega_k \quad (k=1, 2, \dots, l-s), \quad (8)$$

$$d\Omega_k/dt = n_{rk}/\mu_r \cdot q_r - p_k/p \cdot q_{ok}/\mu \quad (k=1, 2, \dots, l-s); \quad (9)$$

уравнение состояния

$$p = QRT/\mu V; \quad (10)$$

закон действующих масс

$$\prod_{i=1}^l p_i^{y_{ij}} = K_{pj}(T) \quad (j=1, 2, \dots, l-s); \quad (11)$$

закон Дальтона

$$p = \sum_{i=1}^l p_i. \quad (12)$$

Поставим начальные условия. При  $t=0$  имеем

$$Q = Q_0, \quad M_q = \sum_{i=1}^l a_{qi} \frac{p_{i0} Q_0}{p_0 \mu_0}, \quad V = V_0, \quad (13)$$

$$\Omega_k = p_{k0}/p_0 \cdot Q_0/\mu_0, \quad U = c_{V0} Q_0/\mu_0 \cdot T_0, \quad dV/dt = 0.$$

Здесь  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $c$  — теплоемкость;  $k$  — показатель изоэнтропы;  $\mu$  — молекулярный вес;  $M$  — число молей вещества, химического элемента;  $Q$  — масса газа;  $q$  — поток массы;  $m$  — масса поршня;  $F$  — площадь;  $a_{qi}$  — число атомов  $q$ -го элемента в молекуле  $i$ -го вещества;  $\nu$  — стехиометрический коэффициент;  $K_p$  — константа химического равновесия;  $U$  — внутренняя энергия;  $E$  — изменение химической энергии;  $I$  — энтальпия;  $\theta$  — тепловой эффект химической реакции;  $t$  — время;  $V$  — объем;  $n$  — относительная молярная концентрация;  $\xi$  — коэффициент истечения;  $l$  — число составляющих смеси;  $s$  — количество химических элементов; индексы:  $r$  — характеристики поступающего в систему газа;  $0$  — начальное значение,  $i$  — номер индивидуального химического вещества,  $j$  — номер химической реакции,  $q$  — номер химического элемента,  $tr$  —

труба, ок — окна сброса давления,  $h$  — атмосферные условия,  $p$  — давление,  $V$  — объем.

Таким образом, решение поставленной задачи сводится к интегрированию системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1) — (3), (5), (9) вида

$$y'_n = f_n(t, z_1, z_2, \dots, z_r, \dots, z_{2l-s+3}), \quad (14)$$

$$y'_n = f_n(y_1, y_2, \dots, y_m, \dots, y_{l+4}) \quad (15)$$

с начальными условиями (13), где символами  $y_m$  обозначены переменные  $Q, M_q, \Omega_k, U, V, V'$ , а символами  $z_r$  — переменные  $p, p_i, T, \mu, M_k$ , связанные с  $y_m$  системой нелинейных алгебраических уравнений (4), (6) — (8), (10) — (12) вида

$$\Psi_k(y_1, y_2, \dots, y_m, \dots, y_{l+4}, z_1, z_2, \dots, z_r, \dots, z_{2l-s+3}) = 0. \quad (16)$$

Для доказательства существования и единственности решения достаточно установить непрерывность  $f_n(y_m)$  и ограниченность  $\partial f_n / \partial y_m$ . Система (16) после подстановки (7) — (9) в выражение (6) сводится к задаче расчета равновесного состава смеси при  $V = \text{const}$ . Единственность решения этой задачи, удовлетворяющего условию  $p_i > 0$  при  $y_m > 0$ , доказана Я. Б. Зельдовичем [2]. Следовательно, при  $y_m > 0$  ( $V' \geq 0$ )

$$\frac{\partial(\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{2l-s+3})}{\partial(z_1, z_2, \dots, z_{2l-s+3})} \neq 0. \quad (17)$$

Из (17) и теоремы существования неявных функций [3] следует, что  $z_r$  являются непрерывными функциями  $y_m$ , так как при  $y_m > 0$  непрерывны все  $\Psi_k$  и  $\partial \Psi_k / \partial z_r$ . Кроме того, при  $y_m > 0$  непрерывны все  $\partial \Psi_k / \partial y_m$  и, следовательно, существуют и непрерывны частные производные  $dz_r / dy_m$ , которые могут быть получены по правилу Крамера из  $2l-s+3$  линейных уравнений

$$1/p \cdot dp + 1/\mu \cdot d\mu - 1/T \cdot dT = 1/Q \cdot dQ - 1/V \cdot dV, \quad (18)$$

$$\frac{Q}{\mu p} \sum_{i=1}^l a_{qi} dp_i - \frac{M_q}{p} dp - \frac{M_q}{\mu} d\mu = dM_q - \frac{M_q}{Q} dQ, \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^l \frac{v_{ij}}{p_i} dp_i - \frac{1}{K_{pj}(T)} \frac{dK_{pj}(T)}{dT} dT = 0, \quad (20)$$

$$\frac{Q}{\mu p} dp_k - \frac{p_k Q}{\mu^2 p} d\mu - \frac{p_k Q}{\mu p^2} dp - dM_k = d\Omega_k - \frac{p_k}{\mu p} dQ, \quad (21)$$

$$dp - \sum_{i=1}^l dp_i = 0, \quad (22)$$

$$\sum_{k=1}^{l-s} E_k dM_k + \frac{c_v Q}{\mu} dT - \frac{c_v Q T}{\mu^2} d\mu = dU - \frac{c_v T}{\mu} dQ. \quad (23)$$

Рассмотрим  $f_n$  как сложную функцию переменных  $y_m$ . Если при  $t \geq 0$  непрерывны  $q_r(t), T_r(t), n_{ri}(t)$ , то при всех физически реализуемых значениях параметров и  $Q > 0, U > 0, V > 0, M_q > 0, \mu_i > 0, \mu_r > 0, k > 1$  будут непрерывны и все  $f_n = f_n[t, z_r(y_m)]$ , так как при этом непрерывны  $f_n(t, z_r), z_r(y_m)$  и  $z_r(y_m) \neq 0$  за исключением, может быть,  $M_k$ . При условии ограниченности  $dq_r(t)/dt, dT_r(t)/dt, dn_{ri}(t)/dt$  все

$$\frac{\partial f_n}{\partial y_m} = \sum_{r=1}^{2l-s+3} \frac{\partial f_n}{\partial z_r} \frac{\partial z_r}{\partial y_m}$$

также будут ограничены при всех физически реализуемых значениях

параметров и переменных, входящих в (14)—(16), в силу непрерывности производных  $\partial f_n/\partial z_r$  и  $\partial z_r/\partial y_m$ .

В практике численных расчетов необходимо учитывать, что при малых значениях температуры ( $T < 1000\text{--}2000$  К) парциальные давления диссоциированных веществ, как правило, настолько малы, что не могут быть представлены в памяти ЭВМ числами, отличными от нуля. При этом становятся неопределенными коэффициенты  $v_{ij}/p_i$  уравнения (20). Так как при малых значениях  $T$  скорость  $\omega_j$  реакций диссоциации пренебрежимо мала, то и концентрации диссоциированных веществ, и тепловые эффекты этих реакций также будут малы. Поэтому независимо от формы записи уравнений (20) и выбора системы линейно независимых реакций соответствующие константы равновесия можно аппроксимировать выражениями вида

$$K_{pj} = \begin{cases} K_{pj}(T_{\text{кр}j}) = \text{const} & (T \leq T_{\text{кр}j}), \\ K_{pj}(T) = f(T) & (T > T_{\text{кр}j}), \end{cases}$$

где критическая температура  $T_{\text{кр}j}$  выбирается таким образом, чтобы значение соответствующей константы равновесия могло быть представлено в памяти ЭВМ с заданным числом значащих цифр (обычно достаточно четырех—пяти знаков).

Для решения системы (14)—(16) можно воспользоваться методом Рунге—Кутта, который необходимо предварительно модифицировать. Рассматривая  $f_n$  как сложные функции переменных  $y_m(t)$ , имеем

$$y_n(t_1 + \Delta t) = y_n(t_1) + 1/6 \cdot (\Delta y_{1n} + 2\Delta y_{2n} + 2\Delta y_{3n} + \Delta y_{4n}), \quad (24)$$

$$\Delta y_{1n} = f_n\{t_1, z_r[y_m(t_1)]\} \Delta t,$$

$$\Delta y_{2n} = f_n\{t_1 + \Delta t/2, z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{1r}/2\} \Delta t,$$

где  $\Delta z_{1r}$  определяется решением системы линейных уравнений (18)—(23), в которых дифференциалы  $dz_r$  и  $dy_m$  заменены соответствующими конечными приращениями  $\Delta z_r$  и  $\Delta y_m$ . Решение может быть записано в векторной форме

$$\vec{\Delta Z}_1 = \Phi^{-1}\{y_m(t_1), z_r[y_m(t_1)]\} \Delta \vec{Y}(\Delta y_{1m}),$$

$$\Delta y_{3n} = f_n\{t_1 + \Delta t/2, z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{2r}/2\} \Delta t,$$

$$\vec{\Delta Z}_2 = \Phi^{-1}\{z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{1r}, y_m(t_1) + \Delta y_{1m}\} \Delta \vec{Y}(\Delta y_{2m}),$$

$$\Delta y_{4n} = f_n\{t_1 + \Delta t, z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{3r}\} \Delta t,$$

$$\vec{\Delta Z}_3 = \Phi^{-1}\{z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{2r}, y_m(t_1) + \Delta y_{2m}\} \Delta \vec{Y}(\Delta y_{3m}),$$

$$\vec{\Delta Z}_4 = \Phi^{-1}\{z_r[y_m(t_1)] + \Delta z_{3r}, y_m(t_1) + \Delta y_{3m}\} \Delta \vec{Y}(\Delta y_{4m}).$$

Комбинируя  $\Delta z_{1r}$ — $\Delta z_{4r}$  в формулу, подобную (24), получим

$$z_r(t_1 + \Delta t) = z_r(t_1) + 1/6 \cdot (\Delta z_{1r} + 2\Delta z_{2r} + 2\Delta z_{3r} + \Delta z_{4r}).$$

Применение метода Рунге—Кутта для решения уравнений типа (15) никаких принципиальных затруднений не вызывает. Отметим, что при  $\Delta y_{1n} = \Delta y_{2n} = \Delta y_{3n} = \Delta y_{4n}$  приходим к методу Эйлера. В программу расчета можно дополнительно включить подпрограмму корректировки значений  $z_r$ , осуществляемую, например, методом Ньютона.

Для оценки влияния химических реакций на развитие термодинамического процесса в запоршневом объеме была проведена серия чис-

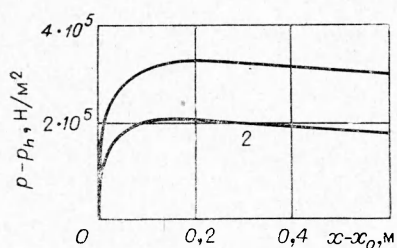


Рис. 1. Давление смеси в заданном объеме в функции положения поршня.

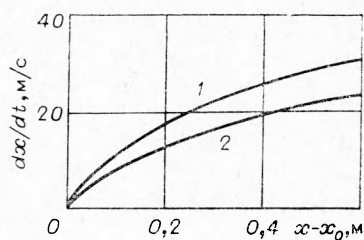


Рис. 2. Зависимость скорости поршня от его положения в трубе.

ленных экспериментов. Результаты одного из них представлены на рис. 1 и 2. Кривые 1 соответствуют химически равновесному составу смеси, кривые 2 — «замороженному». В обоих случаях поступление вещества в запоршневой объем задавалось функцией  $q_r = 1,21[1 - \exp(-t/0,05)]$  кг/с, параметры подводимого в систему газа принимались равными:  $n_{H_2O} = 0,095$ ,  $n_{H_2} = 0,066$ ,  $n_{OH} = 0,166$ ,  $n_H = 0,134$ ,  $n_{N_2} = 0,007$ ,  $n_{NO} = 0$ ,  $n_N = 0,007$ ,  $n_{CO_2} = 0,05$ ,  $n_{CO} = 0,305$ ,  $n_O = 0,12$ ,  $n_{O_2} = 0,05$ ,  $T_r = 1500$  К. В начальный момент времени в запоршневом объеме находится смесь, близкая по составу к атмосферному воздуху,  $p_0 = 1,067 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>,  $T_0 = 298$  К,  $x_0 = V_0/F_{тр} = 0,225$  м,  $d_{тр} = 0,131$  м,  $m = 4,5$  кг,  $F_{ок} = 0$ ,  $dV_0/dt = 0$ .

Расчеты для химически инертной смеси проводились по методике, аналогичной изложенной в [4]. Погрешность вычислений в обоих случаях не превышала 6—7%. Как видно из приводимых рисунков, химические реакции могут оказывать существенное влияние на динамику движения поршня и развитие термодинамического процесса в заданном объеме.

В заключение сформулируем основные результаты работы: 1) получена математическая модель равновесного протекания химических реакций в открытых системах, содержащая минимально возможное число уравнений; 2) доказана единственность решения поставленной задачи; 3) разработан метод численного интегрирования системы уравнений, не приведенных к нормальному виду; 4) предложен метод аппроксимации зависимости констант равновесия от температуры, позволяющий применять единообразную процедуру вычислений при любых значениях  $T$ .

Поступила в редакцию  
12/IV 1977,  
после доработки — 24/X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Т. Ерохин, Ю. И. Федоров. ФГВ, 1972, 8, 1.
2. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1938, 11, 5.
3. Г. Корн, Т. Корн. Справочник по математике. М., «Наука», 1977.
4. С. А. Бетехтин, А. М. Виноцкий и др. Газодинамические основы внутренней баллистики. М., Изд-во оборонной промышленности, 1957.