УДК 534-13

МАЛЫЕ ВОЗМУЩЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ С ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИЕЙ И ВНЕШНИМИ ИСТОЧНИКАМИ ЭНЕРГИИ И РЕАГЕНТОВ¹

© 2010 Р.Н. Галимов, Н.Е. Молевич²

Рассмотрено поведение малых акустических возмущений в стационарнонеравновесной химически активной газовой смеси с обратимой химической реакцией и внешними источниками вещества и энергии. Для исследуемой модели неравновесной среды определены основные термодинамические и акустические характеристики, найдено дисперсионное соотношение, произведен численный и параметрический анализ акустической устойчивости среды, проведено сравнение полученных результатов с аналогичными результатами для других моделей неравновесных сред.

Ключевые слова: химически активная смесь, акустическая активность, неравновесная среда.

Введение

В последнее время огромное количество как экспериментальных, так и теоретических работ посвящено изучению газовой динамики стационарно-неравновесных сред. Это связано со все более возрастающим интересом к этой области физики со стороны прикладных наук, а также с быстрым развитием новой области физики, изучающей течение неравновесного газа, называемой плазменной аэродинамикой. Газовая динамика неравновесных сред, таких как колебательно-возбужденный газ, слабо ионизированная неравновесная плазма, среды с неравновесным фазовым составом, химически активные смеси, существенно отличается от газовой динамики соответствующих равновесных сред. В неравновесных средах экспериментально наблюдаются аномальное поведение ударных волн и изменение их структуры [1]. При прохождении ударных волн через неравновесную область наблюдается как

¹ Работа была частично поддержана НИР ГР 01200805605, аналитической целевой программой "Развитие научного потенциала высшей школы" (2009–2010 гг.), проект 2.1.1/309, Федеральной целевой программой "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы (проекты НК-410П/10 (контракт П2315), НК-422Р/22 (контракт П2450), контракт 14.740.11.0676) Министерства образования и науки Российской Федерации, фондом некоммерческих программ "Династия".

²Галимов Ринат Насихович (renrk@mail.ru), Молевич Нонна Евгеньевна (molevich@fian.smr.ru), кафедра физики Самарского государственного аэрокосмического университета (Национального исследовательского университета), 443086, Российская Федерация, г. Самара, Московское шоссе, 34. Теоретический сектор Самарского филиала Учреждения Российской академии наук Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221.

усиление ударных волн, так и их распад, ускорение ударной волны, появление предвестника, изменение структуры фронта и его расщепление [1–16]. При обтекании тела сверхзвуковым потоком неравновесного газа наблюдаются уменьшение теплового потока на обтекаемое тело по сравнению с равновесным случаем, а также изменение коэффициента сопротивления, а также существование критической сверхзвуковой скорости, ниже которой реализуется дозвуковое обтекание тела (без ударной волны).

Все эти эффекты не имеют пока единого теоретического объяснения и представляют собой огромный интерес как для современной физики, так и для прикладных наук. В ряде работ [17–22] показано, что некоторые эффекты, связанные с аномальным поведением ударных волн в стационарно-неравновесных средах, могут являться следствием новых акустических свойств, присущих стационарнонеравновесным средам. При определенных условиях стационарно-неравновесные среды могут стать акустически активными. Малые возмущения при таких условиях нарастают со временем и развиваются в сложные нелинейные волны, что в целом может оказывать влияние на структуру всего газодинамического течения в целом и на структуру ударных волн в частности. Для модели колебательновозбужденного газа было показано, что вследствие новых акустических свойств ударные волны в среде могут ускоряться, расщепляться. Слабые ударные волны усиливаются и формируются в устойчивые автоволновые импульсы и автоволны с ненулевой асимптотой [21; 22].

Акустика неравновесных сред ранее подробно исследовалась с общих позиций [17; 18; 20]. Были рассмотрены различные модели сред, в которых неравновесность имела различную природу, например, с неравновесным химическим составом, с неравновесным распределением энергии по различным степеням свободы, с неравновесным фазовым составом и многие другие. Для различных моделей неравновесных сред было показано, что в неравновесной среде акустическая неустойчивость связана с появлением в ней отрицательной дисперсии и отрицательной второй вязкости. При этом существенный интерес представляет разработка единого формализма описания как линейной, так и нелинейной акустики неравновесных сред, отвлекаясь от конкретной природы неравновесности.

В настоящей работе исследуются акустические свойства стационарно-неравновесных сред, в которых неравновесность имеет химическую природу. При этом предложена новая модель химически активной неравновесной среды, существенно расширяющая модели, которые использовались ранее [17; 23; 24]. В предлагаемой модели газовая среда состоит из двух компонент A и B между которыми происходит обратимая химическая реакция $\nu_A A \rightleftharpoons \nu_B B$ с различными, в общем случае, порядками реакции ν_A и ν_B по веществам A и B соответственно и произвольной моделью скорости химической реакции. Неравновесность в среде поддерживается объемным источником вещества, который доставляет в единицу объема среды за единицу времени определенную массу m_A чистого реагента A. Также в среде присутствует объемный отток вещества смеси из среды с интенсивностью m_{mix} . Эта величина равна массе забираемой из единицы объема среды реагирующей смеси в единицу времени.

По аналогии с исследуемой ранее моделью колебательно-возбужденного газа [19; 21; 22] для наибольшей общности результата источник чистого вещества A, а также отток смеси вводятся феноменологически, без уточнения их конкретной природы. При выводе исходной системы уравнений могут использоваться любые модели источника чистого реагента m_A и оттока реагирующей смеси m_{mix} , в том

числе могут быть учтены их неоднородность, нестационарность, а также зависимость от локальных параметров самой среды (обратная связь).

Такой подход позволяет отвлечься от деталей конкретных смесей, экспериментов и условий создания химической неравновесности в реагирующих смесях и исследовать акустику и механизмы возникновения акустической неустойчивости в неравновесных химически активных средах с наиболее общих позиций.

1. Математическая постановка задачи

В этом подразделе описана исходная система уравнений газовой динамики для исследуемой модели химически активной неравновесной среды, а также постановка задачи об исследовании поведения малых возмущений.

Как упоминалось во введении, рассматриваемая газовая среда состоит из двух компонентов A и B с молярными массами M_A и M_B , между которыми происходит обратимая химическая реакция вида $\nu_A A \rightleftharpoons \nu_B B$, где ν_A и ν_B — порядки реакции по веществам A и B соответственно. В ходе элементарной реакции выполняется закон сохранения массы $\nu_A M_A = \nu_B M_B$. Химический состав среды описывается мольной долей вещества A:

$$x = \frac{C_A}{C_A + C_B},$$

где C_A и C_B — молярные объемные концентрации веществ A и B соответственно.

В среде действует объемный источник чистого реагента A интенсивностью m_A , определяемой как масса чистого реагента A, доставленная в единицу объема среды за единицу времени. Для поддержания баланса массы из среды осуществляется объемный отток смеси с интенсивностью $m_{mix} < 0$, которая определяется аналогично, как масса реагирующей смеси, забираемая из единицы объема среды за единицу времени.

Таким образом, на величину мольной доли x вещества A оказывают влияние два процесса: обратимая химическая реакция, протекающая в системе, и внешнее воздействие на систему в виде объемного источника чистого реагента. Из закона сохранения массы веществ A и B получаем следующее уравнение, описывающее динамику мольной доли x вещества A:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{(M_A x + M_B [1 - x])^2}{M_A \rho} \{ \frac{1 - x}{M_A x + M_B (1 - x)} m_A - \nu_B \Omega(x, \rho, T) \},$$
(1)

где ρ — плотность среды, T— температура среды, $\Omega(x, \rho, T)$ — скорость химической реакции, равная разности скоростей прямой и обратной реакций и определяющая количество молей вещества A, превращенных в вещество B за единицу времени в единице объема среды, $d/dt = \partial/\partial t + (\mathbf{u}\nabla)$ — полная производная по времени, \mathbf{u} — массовая скорость среды. Уравнение (1) играет роль уравнения релаксации с точки зрения релаксационной газовой динамики [25; 26].

Помимо уравнения (1) из закона сохранения массы для всей системы получаем уравнение непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + div(\rho \mathbf{u}) = m_A + m_{mix}.$$
(2)

Это уравнение отличается от обычного уравнения непрерывности [25; 26] наличием в его правой части слагаемых, описывающих два источника вещества (как было указано выше, $m_{mix} < 0$, это означает, что данное слагаемое на самом деле описывает отток смеси из объема системы).

Уравнение движения для рассматриваемой модели среды имеет следующий вид:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + m_A(\mathbf{u}^A - \mathbf{u}), \tag{3}$$

где p—давление, \mathbf{u}^{A} —массовая скорость доставляемого в среду внешним объемным источником чистого реагента A. В этом уравнении мы пренебрегли сдвиговой вязкостью. Согласно рассматриваемой модели среды, доставляемое вещество A имеет массовую скорость \mathbf{u}^{A} , а забираемая из системы смесь имеет массовую скорость \mathbf{u} , равную массовой скорости самой среды. В общем случае эти скорости могут не совпадать, что приводит к возникновению обмена между системой и внешней средой импульсом (помимо обмена веществом и энергией), и, как следствие, появлению объемной силы в правой части уравнения (3).

Рассмотрим уравнение баланса энергии. При этом будем пренебрегать потерями энергии, связанными со сдвиговой вязкостью, а также процессом теплопроводности. Из закона сохранения полной энергии, а также уравнения (2) и (3) имеем следующее уравнение баланса энергии:

$$\frac{dU}{dt} - \frac{p}{\rho^2} \frac{d\rho}{dt} = \frac{Q_{ext}}{\rho} \tag{4}$$

где U — внутренняя энергия единицы массы смеси, которая включает в себя тепловую энергию молекул, а также химическую энергию компонентов смеси. Источник в правой части Q_{ext} представляет собой энергию, доставляемую из внешней среды в единицу объема смеси в единицу времени, и имеет следующую структуру:

$$Q_{ext} = Q_m + Q_k + Q_A + Q_V,$$

где $Q_m = m_A(U_A^0 - U)$ источник энергии, связанный с тем, что доставляемое вещество имеет внутреннюю энергию единицы массы U_A^0 , а забираемая смесь имеет внутреннюю энергию единицы массы U. В общем случае эти значения различны, что обуславливает наличие данного источника энергии. Источник энергии $Q_k = m_A(\mathbf{u}^A - \mathbf{u})^2/2$ имеет природу, аналогичную источнику энергии Q_m , только связан не с внутренней энергией, а с кинетической энергий вещества при его макроскопическом движении. Источник энергии $Q_A = -(m_A + m_{mix})p/\rho$ связан с тем, что обмен веществом приводит к совершению над системой дополнительной термодинамической работы по расширению. Источник Q_V представляет собой внешний теплоотвод, который поддерживает стационарное состояние в системе.

Последнее уравнение системы — это уравнение состояния. Согласно закону Дальтона, для смеси двух газов уравнение состояния имеет следующий вид:

$$p = \frac{\rho RT}{M_A x + M_B (1 - x)} \tag{5}$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Вернемся к уравнению баланса энергии (4). Внутренняя энергия представляет собой тепловую энергию и химическую. Для газовой смеси двух компонентов внутренняя энергия имеет вид:

$$U = \frac{xU_A}{M_A x + M_B(1-x)} + \frac{(1-x)U_B}{M_A x + M_B(1-x)},$$
(6)

где $U_A = C_{VA\infty}T + E_A$ и $U_B = C_{VB\infty}T + E_B$ — внутренние энергии единицы моля веществ A и B соответственно, $C_{VA\infty}$ и $C_{VB\infty}$ — высокочастотные теплоемкости

при постоянном объеме чистых веществ A и B соответственно (теплоемкости поступательных степеней свободы), E_A и E_B — химические энергии одного моля веществ A и B соответственно.

Уравнение (4) можно переписать в более привычном для газовой динамики виде для температуры [25; 26]:

$$C_{V\infty}\frac{dT}{dt} + \left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{T,x}\frac{d\rho}{dt} - \frac{p}{\rho^2}\frac{d\rho}{dt} = \frac{Q_{ext} + Q_r}{\rho}$$
(7)

где $C_{V\infty} = (\partial U/\partial T)_{\rho,x}$ — замороженная (высокочастотная) теплоемкость при постоянном объеме, смысл которой поясняется ниже, $Q_r = -\rho(\partial U/\partial x)_{\rho,T} dx/dt$ мощность тепловыделения на тепловые степени свободы молекул вследствие химической реакции. Уравнение (7) представляет собой уравнение баланса внутренней энергии, связанной только с тепловым движением молекул. Для тепловых степеней свободы тепловыделение вследствие химической реакции является внешним тепловыделением, что обуславливает появление в правой части (7) источника Q_r .

Рассмотрим однородное стационарное состояние среды. Для того чтобы среда находилась в однородном стационарном состоянии с параметрами ρ_0 , T_0 , x_0 , p_0 , $\mathbf{u}_0 = 0$, необходимо равенство нулю правой части уравнений (1)–(4):

$$m_A + m_{mix} = 0, (8)$$

$$Q_{ext} = 0, (9)$$

$$\frac{1-x_0}{M_A x_0 + M_B (1-x_0)} m_A - \nu_B \Omega(x_0, \rho_0, T_0) = 0.$$
(10)

Уравнение (10) позволяет найти зависимость стационарного значения мольной доли вещества A от плотности и температуры $x_0 = x_{st}(\rho_0, T_0)$. Таким образом, среда имеет две термодинамические степени свободы. В качестве независимых переменных будем выбирать плотность и температуру. Тогда из (10) получаем значение мольной доли вещества A, а из (5) значение давления.

Также из (10) получаем выражения для производных стационарного значения мольной доли вещества A по температуре и плотности:

$$\left(\frac{\partial x_{st}}{\partial T}\right)_{\rho} = -\frac{1}{\frac{M_A}{\nu_B (M_A x_{st} + M_B [1 - x_{st}])^2} m_A + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x}\right)_{\rho, T}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{\rho, x},\tag{11}$$

$$\left(\frac{\partial x_{st}}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{1}{\frac{M_A}{\nu_B (M_A x_{st} + M_B [1 - x_{st}])^2} m_A + \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x}\right)_{\rho, T}} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \rho}\right)_{T, x}.$$
 (12)

2. Дисперсионное соотношение

Рассмотрим распространение малых возмущений в исследуемой среде. При этом ограничимся линейным акустическим приближением, то есть возмущениями первого порядка малости. Если возмущения распространяются вдоль оси Oz, получаем для газодинамических параметров:

$$\begin{pmatrix}
\rho = \rho_0 + \rho_1(z, t), \\
T = T_0 + T_1(z, t), \\
x = x_0 + x_1(z, t), \\
p = p_0 + p_1(z, t), \\
u = u_1(z, t),
\end{cases}$$
(13)

Р.Н. Галимов, Н.Е. Молевич

где возмущения ρ_1 , T_1 , x_1 , p_1 , u_1 удовлетворяют следующему условию:

$$\frac{\rho_1}{\rho_0} \sim \frac{T_1}{T_0} \sim \frac{x_1}{x_0} \sim \frac{p_1}{p_0} \sim \frac{u_1}{c_s} \sim \epsilon,$$

где $\epsilon << 1$ — малая величина, c_s — скорость звука, в качестве которой для оценки можно взять высокочастотную скорость звука c_{∞} .

Поведение малых возмущений во многом определяется теплоемкостями среды и ее скоростями звука [17; 25; 26]. В релаксационной среде или среде с химическими реакциями рассматривают два вида теплоемкостей: замороженные и равновесные. Замороженные (высокочастотные) теплоемкости определяются при условии, что характерные времена процессов, происходящих в среде, много меньше характерного времени химической реакции. Для рассматриваемой модели среды это означает, что при подсчете замороженных теплоемкостей не учитывается изменение мольной доли вещества A, то есть x = const. Для большей общности результата будет считать, что уравнения имеют произвольный вид $p = p(\rho, T, x)$, $U = U(\rho, T, x)$. Получаем следующие хорошо известные [25; 26] выражения для замороженных теплоемкостей:

$$C_{v\infty} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\rho,x},\tag{14}$$

$$C_{p\infty} = C_{v\infty} - \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \rho} \right)_{T,x} - \frac{p_0}{\rho_0^2} \right\} \frac{(\partial p/\partial T)_{\rho,x}}{(\partial p/\partial \rho)_{T,x}}.$$
 (15)

Равновесные теплоемкости определяются при условии, что характерные времена процессов, происходящих в системе, много больше характерного времени химической реакции. В этом случае мольная доля вещества A всегда равна своему стационарному значению, то есть $x = x_{st}(\rho, T)$:

$$C_{V0} = C_{V\infty} + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\rho,T} \left(\frac{\partial x_{st}}{\partial T}\right)_{\rho},\tag{16}$$

$$C_{p0} = C_{V0} - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\rho,x} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{\rho,T} \left(\frac{\partial x_{st}}{\partial T}\right)_{\rho}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T,x} + \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{\rho,T} \left(\frac{\partial x_{st}}{\partial \rho}\right)_{T}} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial \rho}\right)_{T,x} - \frac{p_{0}}{\rho_{0}^{2}} + \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{\rho,T} \left(\frac{\partial x_{st}}{\partial \rho}\right)_{T} \right\}.$$
(17)

Из аналогичных условий получаются выражения для замороженной скорости звука и равновесной скорости звука:

$$c_{\infty}^{2} = \frac{C_{p\infty}}{C_{V\infty}} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T,x},\tag{18}$$

$$c_0^2 = \frac{C_{p0}}{C_{V0}} \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_{T,x} + \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{\rho,T} \left(\frac{\partial x_{st}}{\partial \rho} \right)_T \right\}.$$
 (19)

Характерное время химической реакции определяется выражением:

$$\tau_r = \frac{M_A \rho_0}{\nu_B (M_A x_{st} + M_B [1 - x_{st}])^2 (\partial \Omega / \partial x)_{\rho, T}}.$$
(20)

Характерное время источника вещества:

$$\tau_m = \frac{\rho_0}{m_A}.\tag{21}$$

Введем эффективное время релаксации уравнения (1). После линеаризации (1) получаем, что эффективное характерное время релаксации в системе за счет химической реакции и источника вещества определяется выражением:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_m}.$$
(22)

Эффективное время релаксации введено для того, чтобы линеаризация уравнения (1) совпадала с линеаризацией эталонного уравнения релаксации

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{x - x_{st}}{\tau_{eff}} \tag{23}$$

и с временем релаксации τ_{eff} . Несмотря на то, что вместо уравнения (23) в систему входит уравнение (1), такое введение эффективного времени релаксации (22) позволяет корректно соотнести все полученные ниже результаты с результатами для релаксационных сред, в которых релаксирующая величина изменяется по закону (23), как, например, в модели колебательно-возбужденного газа [19; 21; 22].

После линеаризации уравнений (1)–(4) с учетом (8)–(12), а также (13)–(22) получаем уравнение для возмущения плотности:

$$C_{V\infty}\tau_{eff}\frac{\partial}{\partial t}\left(c_{\infty}^{2}\frac{\partial^{2}\rho_{1}}{\partial z^{2}}-\frac{\partial^{2}\rho_{1}}{\partial t^{2}}\right)+C_{V0}\left(c_{0}^{2}\frac{\partial^{2}\rho_{1}}{\partial z^{2}}-\frac{\partial^{2}\rho_{1}}{\partial t^{2}}\right)=0.$$
(24)

Вид уравнения (24) совпадает с видом уравнения, описывающего малые возмущения для колебательно-возбужденного газа [21]. Подставляя в него решение в виде гармонической волны $\rho_1 \sim \exp(-i\omega t + ikz)$, где ω — частота возмущения, k — волновой вектор, получаем дисперсионное соотношение:

$$\frac{\omega^2}{k^2} = \frac{c_0^2 C_{V0} - i\omega\tau_{eff} c_{\infty}^2 C_{V\infty}}{C_{V0} - i\omega\tau_{eff} C_{V\infty}},$$
(25)

которое определяет акустические свойства среды, такие как дисперсия скорости звука, декремент затухания и др.

Как было показано в [18–21], для стационарно неравновесных сред с дисперсионным соотношением вида (25) условие усиления совпадает с условием отрицательной дисперсии. При условии Im(k) << Re(k) получаем следующие формулы для основных акустических характеристик среды:

$$c_s = \sqrt{\frac{c_0^2 C_{V0}^2 + \omega^2 \tau_{eff}^2 c_\infty^2 C_{V\infty}^2}{C_{V0}^2 + \omega^2 \tau_{eff}^2 C_{V\infty}^2}},$$
(26)

$$\alpha = \frac{\omega^2 \xi}{2c_s^3 \rho_0},\tag{27}$$

$$\xi = \frac{\xi_0 C_{V0}^2}{C_{V0}^2 + \omega^2 \tau_{eff}^2 C_{V\infty}^2},$$
(28)

$$\xi_0 = \frac{\rho_0 \tau_{eff} C_{V\infty}}{C_{V0}} (c_\infty^2 - c_0^2), \tag{29}$$

где c_s — скорость распространения звука в среде, α — коэффициент затухания его в среде, ξ — вторая вязкость, ξ_0 — низкочастотная вторая вязкость. Усиление звука в среде происходит при выполнении условия $\alpha < 0$, то есть при отрицательной второй вязкости $\xi_0 < 0$.

Перейдем к результатам численного моделирования (26)—(29). При этом будем рассматривать только экзотермические реакции. В качестве модели скорости химической реакции использовался закон Аррениуса для простой реакции:

$$\Omega(x,\rho,T) = k_1 \left(\frac{x}{M_A x + M_B(1-x)}\rho\right)^{\nu_A} e^{-\frac{E_f}{RT}} - k_2 \left(\frac{1-x}{M_A x + M_B(1-x)}\rho\right)^{\nu_B} e^{-\frac{E_b}{RT}},$$
(30)

где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно, E_f и E_b — энергии активации прямой и обратной реакций соответственно. Энергии активации связаны с тепловым эффектом и внутренними химическими энергиями молекул соотношением:

$$Q = \nu_A E_A - \nu_B E_B = E_b - E_f,$$

где Q — тепловой эффект реакции. Для экзотермической реакции Q > 0.

В качестве модельной реакции рассматривалась экзотермическая реакция вида

$$2Y \rightleftharpoons Y_2,$$

то есть $\nu_A = 2$, $\nu_B = 1$. В расчетах также использовались следующие значения: $\gamma_A = 5/3$ — показатель адиабаты чистого вещества A, $\gamma_B = 1, 4$ — показатель адиабаты чистого вещества B, $\tilde{E}_f = E_f/(RT_0) = 5$ — безразмерная энергия активации прямой реакции, $\tilde{E}_B = E_B/(RT_0) = 5$ — безразмерная химическая энергия моля вещества B, $\tilde{Q} = Q/(RT_0)$ — безразмерный тепловой эффект химической реакции.

Скорость химической реакции, а также интенсивность внешнего источника чистого реагента A обезразмеривалась на скорость прямой реакции при температуре $T = T_0$ и мольной доле x = 1:

$$\Omega_{fmax} = k_1 \left(\frac{\rho_0}{m_A}\right)^{\nu_A} e^{-\frac{E_f}{RT_0}}$$
$$m_A = \Omega_{fmax} M_A \widetilde{m}_A.$$

Безразмерная константа равновесия:

$$K = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{\rho_0}{M_A}\right)^{\nu_B - \nu_A}$$

Температура и плотность обезразмеривались на свои стационарные значения $T = T_0 \widetilde{T}$, $\rho = \rho_0 \widetilde{\rho}$, давление обезразмеривалось на значение давления при x = 1, то есть $p = \rho_0 R T_0 \widetilde{p} / M_A$. Скорости обезразмеривались на характерную скорость $c_{AT} = \sqrt{R T_0 / M_A}$, представляющую собой изотермическую скорость звука в чистом веществе A. Получаем $u = c_{AT} \widetilde{u}$, $c_\infty = c_{AT} \widetilde{c}_\infty$, $c_0 = c_{AT} \widetilde{c}_0$, $c_s = c_{AT} \widetilde{c}_s$ – скорость звука при определенной частоте.

Таким образом, в безразмерном виде уравнение для стационарной мольной доли (10) с учетом (30) имеет вид:

$$\frac{(1-x_0)\widetilde{m}_A}{\nu_B x_0 + \nu_A (1-x_0)} = \left(\frac{\nu_B x_0}{\nu_B x_0 + \nu_A (1-x_0)}\right)^{\nu_A} - e^{-\widetilde{Q}} K \left(\frac{\nu_A (1-x_0)}{\nu_B x_0 + \nu_A (1-x_0)}\right)^{\nu_B}.$$

На рис. 1 представлена зависимость стационарного значения мольной доли реагента A от безразмерной интенсивности внешнего источника чистого реагента \tilde{m}_A . При расчетах учитывались уравнение состояния (5) и уравнение для внутренней энергии (6). Результаты расчетов, представленные ниже (как и на рис. 1), получены для значений параметров $\tilde{Q} = 10$ и $K = e^8$. Как видно из рис. 1, параметры подобраны таким образом, чтобы в отсутствие источника мольные доли веществ Y_2 и Y были соизмеримы, то есть ни прямая, ни обратная реакции не проходят до конца.



Рис. 1. Зависимость стационарного значения мольной доли чистого реагента A от безразмерной интенсивности внешнего источника вещества \tilde{m}_A при параметрах $\tilde{Q} = 10, \ K = e^8$

При моделировании (25)—(29) молярные теплоемкости чистых веществ $C_{VA\infty} = R/(\gamma_A - 1), \ C_{VB\infty} = R/(\gamma_B - 1)$ и остальные теплоемкости обезразмеривались на величину R/M_A : $C_{V\infty} = R\widetilde{C}_{V\infty}/M_A, \ C_{p\infty} = R\widetilde{C}_{p\infty}/M_A, \ C_{V0} = R\widetilde{C}_{V0}/M_A, \ C_{p0} = R\widetilde{C}_{p0}/M_A.$

Для частоты, волнового вектора и времени релаксации также вводятся безразмерные переменные:

$$\begin{split} \omega &= \frac{\Omega_{fmax} M_A}{\rho_0} \widetilde{\omega}, \\ k &= \frac{\Omega_{fmax} M_A}{\rho_0} \sqrt{\frac{M_A}{RT_0}} \widetilde{k}, \\ \tau_{eff} &= \frac{\rho_0}{\Omega_{fmax} M_A} \widetilde{\tau}_{eff}. \end{split}$$

На рис. 2 представлены примеры зависимости скорости звука от частоты $\tilde{c}_s(\tilde{\omega})$ для исследуемой среды при двух значениях интенсивности внешнего источника вещества A: $\tilde{m}_A = 0$ и $\tilde{m}_A = 0, 5$.

Как видно из рис. 2, при $\tilde{m}_A = 0, 5$ дисперсия звука становится отрицательной. Это означает, что низкочастотная скорость звука выше высокочастотной скорости звука, что нехарактерно для равновесных сред. Аналогичный результат был получен для колебательно-возбужденного газа [19; 21; 22]. При определенной степени неравновесности дисперсия звука в колебательно-возбужденном газе становится отрицательной, что ведет к его акустической неустойчивости.

Дисперсия в среде определяется ее состоянием, а также внешним воздействием на среду. На рис. 3 приведена зависимость дисперсии в среде

$$\beta = \frac{\widetilde{c}_{\infty}^2 - \widetilde{c}_{0}^2}{\widetilde{c}_{\infty}^2}$$

от интенсивности внешнего источника чистого реагента A. Расчеты произведены при указанных выше параметрах среды.



Рис. 2. Зависимость скорости звука в исследуемой среде от частоты гармонического возмущения для $a - A \ \tilde{m}_A = 0, \ b - \tilde{m}_A = 0, 5$



Рис. 3. Зависимость дисперсии в исследуемой среде от интенсивности внешнего источника реагента A

Дисперсия звука в исследуемой стационарно-неравновесной химически активной среде с внешним источником чистого реагента подобна дисперсии звука в стационарно-неравновесном колебательно-возбужденном газе [19; 21; 22]. Существует пороговое значение $\tilde{m}_A = \tilde{m}_{Athr}$, выше которого дисперсия становится отрицательной, а среда акустически активной.

Для наглядности на рис. 4 представлена зависимость безразмерного коэффициента акустического затухания $\tilde{\alpha} = Im(\tilde{k})$ от частоты гармонического возмущения $\tilde{\omega}$ также для двух значений $\tilde{m}_A = 0$ (равновесный случай) и $\tilde{m}_A = 0, 5$.

3. Устойчивость среды

Как показано в [19; 21; 22], условие акустической устойчивости среды совпадает с условием:

$$C_{V0}(c_{\infty}^2 - c_0^2) > 0. \tag{31}$$

При положительной низкочастотной теплоемкости условие акустической неустойчивости среды совпадает с условием отрицательной дисперсии. Но в общем случае низкочастотная теплоемкость может быть отрицательной, как, например, при определенных параметрах в колебательно-возбужденном газе. Таким образом, условие акустической устойчивости (31) более сильное, чем положительной дисперсии.



Рис. 4. Зависимость коэффициента затухания звука $\widetilde{\alpha}$ от частоты $\widetilde{\omega}$ для случаев a — $\widetilde{m}_A=0,\;b$ — $\widetilde{m}_A=0,5$

Ранее было показано, что для рассматриваемой модели среды существует пороговое значение интенсивности внешнего источника чистого реагента A, выше которого среда становится акустически активной, то есть условие (31) перестает выполняться. Наличие порогового значения параметра, определяющего степень неравновесности среды, выше которого среда становится акустически активной, характерно для стационарно-неравновесных сред.

Интерес представляет зависимость порогового значения \widetilde{m}_{Athr} от теплового эффекта реакции \widetilde{Q} . Такая зависимость была найдена как решение уравнения

$$\widetilde{C}_{V0}(\widetilde{c}_{\infty}^2 - \widetilde{c}_0^2) = 0.$$

На рис. 5 представлен график зависимости порогового значения \tilde{m}_{Athr} интенсивности внешнего источника чистого реагента A от теплового эффекта экзотермической реакции \tilde{Q} .



Рис. 5. Зависимость теплового эффекта от пороговой интенсивности источника чистого реагента A

Как видно из рис. 5, при увеличении теплового эффекта экзотермической реакции величина порогового значения интенсивности падает, то есть состояние среды становится ближе к неустойчивому состоянию. При этом в предельных случаях если $\tilde{Q} \to \infty$, то $\tilde{m}_{Athr} \to 0$, то есть для реакций с большим тепловым выходом достаточно небольшого отклонения от равновесия для того, чтобы смесь стала акустически неустойчивой. В другом предельном случае при $\tilde{Q} \to 0$ пороговое

значение интенсивности внешнего источника чистого реагента $\tilde{m}_{Athr} \to \infty$. Это означает, что при небольшом тепловом эффекте необходимо сильное отклонение от равновесия, для того чтобы среда стала акустически устойчивой.

Заключение

Для предложенной модели стационарно неравновесной химически активной среды с обратимой химической реакцией и внешним источником чистого реагента определены условия акустической устойчивости, а также рассмотрены акустические характеристики среды. Для рассматриваемой модели среды существует пороговое значение интенсивности внешнего источника чистого реагента \tilde{m}_{Athr} , выше которого среда становится акустически неустойчивой. При этом для экзотермической реакции, как и следовало ожидать, пороговое значение тем ниже, чем выше тепловой эффект реакции.

Литература

- Plasmas in high speed aerodynamics / P. Bletzinger [at al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 4. P. R33–R57.
- [2] Shock wave propagation in a decaying plasma / A.I. Klimov [at al.] // Sov. Tech. Phys. Lett. 1982. V. 8. P. 240–241.
- [3] Klimov A.I., Bityurin V., Serov Yu.L. Nonthermal approach in plasma aerodynamics // Paper AIAA-2001-0348.
- Shock wave propagation through non-equilibrium cluster plasma / A.I. Klimov [at al.] // Paper AIAA-2002-0639.
- [5] Basargin I.V., Mishin G.I. Probe studies of shock waves in the plasma of a transverse glow discharge // Sov. Tech. Phys. Lett. 1985. V. 11. P. 535–545.
- Basargin I.V, Mishin G.I. Precursor of shock wave in glow discharge plasma // Sov. Tech. Phys. Lett. 1989. V. 15. P. 311–316.
- [7] Basargin I.V., Mishin G.I. Evolution of anomalous dynamic properties of decay glow discharge plasma // Zh. Tekhn. Fiz. 1996. V. 66. P. 198–203.
- [8] Bystrov S.A., Ivanov V.I., Shugaev F.V. Plane shock wave propagation in weakly ionized plasma // Fiz. Plazmy. 1989. V. 15. P. 558–562.
- [9] Gridin A.Yu., Klimov A.I., Molevich N.E. Propagation of shock waves in the plasma of a glow discharge // Tech. Phys. 1993. V. 38. P. 238.
- [10] Ganguly B.N., Bletzinger P., Garscadden A. Shock wave damping and dispersion in nonequilibrium low pressure argon plasmas // Phys. Lett. 1997. V. 230. P. 218–222.
- [11] Abouseif G.E., Toong T.Y., Converti J. Acoustic- and shock-kinetic interactions in non-equilibrium reactions // Proceedings of the 17th Symp. (Int.) Combustion. Leeds: Univ. of Leeds, 1978. P. 1341–1351.
- [12] Bailey W.F., Hilbun W.M. Baseline of thermal effects on shock propagation in glow discharge // Proceedings of the 1st Weakly Ionized Gases Workshop, U.S. Air Force Academy. 1997. GG3–GG18.
- [13] Shock wave propagation and dispersion in glow discharge plasmas / S.O. Macheret [at al.] // Phys. Fluids. 2001. V. 13. P. 2693–2705.
- [14] Shock wave propagation in nonstationary glow discharge / A.I. Klimov [at al.] // Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz. 1989. V. 15. P. 31–36.

- [15] Mishin G.I., Klimov A.I., Gridin A.Yu. Measurements of the pressure and density in shock waves in a gas discharge plasma // Pis'ma Zh. Tekhn. Fiz. 1991. V. 17. P. 84–89.
- [16] Gridin A.Yu., Klimov A.I. Shock wave structure in nonequilibrium plasma // Khim. Fiz. 1993. V. 12. № 3. P. 363–365.
- [17] Molevich N.E. Acoustical properties of nonequilibrium media // 2004. Paper AIAA 2004–1020.
- [18] Молевич Н.Е., Климов А.И., Макарян В.Г. Влияние термодинамической неравновесности на акустические свойства газов // Международный журнал аэроакустики. 2005. Вып. 4. № 3–4 С. 345–355.
- [19] Makaryan V.G. Stationary shock waves in nonequilibrium media / V.G. Makaryan, N.E. Molevich // Plasma Sources Sci. Thechnol. 2007. T. 16. C. 124–131.
- [20] Молевич Н.Е., Ораевский А.Н. Вторая вязкость в термодинамически неравновесных средах // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 3. С. 128–132.
- [21] Макарян В.Г., Молевич Н.Е. Структура газодинамических возмущений в термодинамически неравновесной среде со степенной зависимостью времени релаксации // Механика жидкости и газа. 2004. Т. 39. № 5. С. 836–845.
- [22] Галимов Р.Н., Молевич Н.Е. Структура и буфуркации плоских ударных волн в колебательно-возбужденном газе с внешним источником энергии // Механика жидкости и газа. 2009. Т. 44. № 1. С. 158–169.
- [23] Molevich N.E. Sound velocity dispersion and second viscosity in media with nonequilibrium chemical reactions // Acoustical Physics. 2003. V. 49. № 2. P. 189–192.
- [24] Perelomova A. Interaction of acoustic and thermal modes in the gas with nonequilibrium chemical reactions. Possibilities of acoustic cooling // Acta Acustica united with Acustica. 2010. V. 96. P. 43–48.
- [25] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [26] Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.

Поступила в редакцию 14/*VI*/2010; в окончательном варианте — 14/*VI*/2010.

SMALL PERTURBATIONS IN THE CHEMICALLY ACTIVE GAS MEDIUM WITH THE REVERSIBLE REACTION AND EXTERNAL ENERGY SOURCE AND REAGENTS SOURCE

C 2010 R.N. Galimov, N.E. Molevich³

Small acoustical perturbations in the stationary non-equilibrium chemically active gas medium with the reversible chemical reaction and external energy source and reagents source are considered. For the investigated model of the non-equilibrium medium the basic thermodynamical and acoustical characteristics are defined, dispersion relation are obtained, the numerical and parametrical analysis of the acoustical instability is performed. The obtained results for the investigated model of the non-equilibrium medium have been compared with the analogous results for other models of the non-equilibrium mediums.

 ${\bf Key}$ words: chemically active mixture, acoustical activity, non-equilibrium medium.

Paper received 14/VI/2010. Paper accepted 14/VI/2010.

³Galimov Rinat Nasikhovich (renrk@mail.ru), Molevich Nonna Evgenievna (molevich@fian.smr.ru), the Dept. of Physics, Samara State Aerospace University, Samara, 443086, Russian Federation. The Dept. of Theoretical Physics, Samara branch of P.N. Lebedev Physics Institute of the RAS, Samara, 443011, Russian Federation