

МЕХАНИКА

УДК 536.46:517.97

© *А. И. Карпов*

О ФОРМУЛИРОВКЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ВАРИАЦИОННОГО ПРИНЦИПА ДЛЯ ЗАДАЧИ О СТАЦИОНАРНОМ РАСПРОСТРАНЕНИИ ПЛАМЕНИ

Предложен вариационный принцип, основанный на методах неравновесной термодинамики, с помощью которого исследуется задача о расчете стационарной скорости распространения пламени по перемешанной газовой смеси. Основная цель исследования заключается в формулировке вариационного принципа для минимизации искомого функционала в стационарном состоянии термодинамической системы, которое отождествляется со стационарным режимом распространения пламени. При различных формах представления потенциала рассмотрена возможность получения соотношения для расчета скорости распространения пламени, выступающей в качестве зависимой переменной.

Ключевые слова: вариационный принцип, стационарное состояние, распространение пламени.

Введение

Общепринятый подход к феноменологическому описанию макроскопических процессов в механике жидкости, тепломассопереносе, химической кинетике и других связанных с ними областях не предполагает использования каких-либо положений неравновесной термодинамики. В них нет необходимости, поскольку в подавляющем большинстве случаев математическая постановка задачи, представленная уравнениями сохранения, приводит к единственному решению, обеспечивающему ясное физическое описание закономерностей рассматриваемого процесса. С другой стороны, фундаментальные положения неравновесной термодинамики содержат математический аппарат, который потенциально может быть применен для некоторых задач с целью совершенствования представления физической модели необратимых процессов, разрешения возможной неединственности решения задачи, оптимизации характеристик вычислительных алгоритмов. Здесь рассматривается классическая задача [1, 2] о расчете стационарной скорости распространения одномерного пламени по перемешанной газовой смеси, решение которой определяется с помощью вариационного принципа, использующего положения неравновесной термодинамики (например, [3]).

В общей теории горения [1, 2] различаются два альтернативных подхода к определению стационарной скорости распространения пламени. Первый из них использует нестационарные уравнения сохранения, записанные в лабораторной системе координат, значение скорости распространения пламени в этом случае определяется методом установления при достижении стационарного движения фронта пламени. Другой подход основан на формулировке задачи в подвижной системе координат, связанной с фронтом пламени. В результате такого преобразования координат уравнения сохранения приводятся к стационарному виду, а скорость распространения пламени становится собственным значением задачи, для определения которого необходимо дополнительное соотношение (получаемое при использовании граничного условия для адиабатического пламени), в окончательной форме представляющее собой интегральное уравнение баланса массы исходного реагента. Следует отметить, что в стационарной формулировке скорость распространения пламени не является зависимой переменной, а выступает в качестве неизвестного параметра, значение которого необходимо определять по результатам решения всех уравнений сохранения, составляющих постановку задачи. Таким образом, алгоритм расчета скорости распространения пламени является глобально итерационным, требующим для вычисления каждого последовательного приближения информации о полных распределениях

температуры и концентраций по области, которые сами по себе являются численным решением системы нелинейных дифференциальных уравнений, полученным для значения скорости распространения пламени на предыдущей итерации.

Основная идея представленного здесь анализа заключается в применении вариационных принципов неравновесной термодинамики (в виде минимального производства энтропии или других возможных формулировках [4–7]) к расчету скорости распространения пламени. Рассматривая горение как совокупность необратимых процессов, стационарный режим распространения пламени идентифицируется со стационарным состоянием неравновесной термодинамической системы. Для некоторой заданной формы термодинамического потенциала σ , вариационная формулировка задачи заключается в минимизации функционала

$$P = \int_V \sigma dV \rightarrow \min, \quad (0.1)$$

значение которого полагается быть минимальным в стационарном состоянии. В этом случае, используя условие экстремума P в виде

$$\frac{\partial P}{\partial m} = 0, \quad (0.2)$$

скорость распространения пламени m может быть представлена как дополнительная зависимая переменная, значение которой определяется одновременно с другими неизвестными задачи (температурой и массовыми концентрациями).

§ 1. Модель распространения пламени

Уравнения сохранения, описывающие одномерное стационарное распространение пламени при макроскопическом учете одностадийной реакции горения в бинарной газовой смеси (исходный реагент \rightarrow продукт), имеют вид [1, 2]:

$$Cm \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Q\rho W, \quad (1.1)$$

$$m \frac{dc_1}{dx} = \rho D \frac{d^2c_1}{dx^2} - \rho W. \quad (1.2)$$

Здесь T — температура, c_1 — массовая концентрация исходного реагента, C — теплоемкость, λ — коэффициент теплопроводности, Q — теплота реакции, D — коэффициент диффузии, m — стационарная скорость распространения пламени. Плотность ρ определяется из уравнения состояния (давление p полагается постоянным):

$$\rho = p/RT. \quad (1.3)$$

Скорость реакции первого порядка выражается формулой Аррениуса:

$$W = c_1 k \exp(-E/R_0T). \quad (1.4)$$

Здесь $R = R_0/M$ — удельная газовая постоянная, R_0 — универсальная газовая постоянная, M — молярная масса, k — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации. Массовая концентрация продукта реакции определяется как

$$c_2 = 1 - c_1. \quad (1.5)$$

Теплоемкость полагается постоянной и одинаковой для реагента c_1 и продукта c_2 , что приводит к постоянству теплоты реакции Q . Аналогично равенство молярных масс для обоих

компонентов реакции соответствует постоянному значению удельной газовой постоянной R . Граничные условия для адиабатического пламени имеют вид:

$$x = -\infty : \quad T = T_0, \quad c_1 = 1, \quad (1.6)$$

$$x = 0 : \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad \frac{dc_1}{dx} = 0, \quad (1.7)$$

$$x = \infty : \quad \frac{dT}{dx} \rightarrow 0, \quad \frac{dc_1}{dx} \rightarrow 0. \quad (1.8)$$

Для полного выгорания исходного вещества ($c_1 = 0$ при $x = 0$) уравнения (1.1)–(1.2) с граничными условиями (1.6)–(1.8) интегрируются, результатом является соотношение для адиабатической температуры пламени:

$$x = 0 : \quad T = T_f = T_0 + \frac{Q}{C}. \quad (1.9)$$

В случае числа Льюиса $Le = \rho DC/\lambda = 1$ имеет место подобие решений уравнения (1.1) для температуры и уравнения (1.2) для концентрации, последнее принимает вид простой формулы:

$$c_1 = \frac{T_f - T}{T_f - T_0}. \quad (1.10)$$

Таким образом, формулировка задачи сводится к решению одного уравнения (1.1), где температура T является единственной переменной, тогда как концентрация выражается соотношением (1.10).

§ 2. Термодинамический анализ

2.1. Основные положения

В соответствии с уравнением (1.1) здесь рассматриваются два необратимых процесса: теплопроводность и химическая реакция. Общее выражение для потенциала σ в уравнении (0.1) представляется следующей билинейной формой (например, [3]):

$$\sigma = J_T X_T + J_W X_W. \quad (2.1)$$

Здесь J — термодинамический поток, X — обобщенная сила, индексы T и W относятся к теплопроводности и химической реакции соответственно. Принимая σ в форме производства энтропии, поток и сила, соответствующие теплопроводности, определяются как [3]

$$J_T = -\lambda \frac{dT}{dx}, \quad (2.2)$$

$$X_T = \frac{d}{dx} \frac{1}{T}. \quad (2.3)$$

Поскольку конвективный член уравнения (1.1), содержащий значение скорости распространения пламени m , не входит в соотношение для производства энтропии, функционал (0.1) не может быть разрешен относительно m , более того, в данном случае невозможно получить уравнение Эйлера–Лагранжа для потенциала σ , которое было бы эквивалентно дифференциальной постановке, представленной уравнением (1.1). В этом смысле настоящий анализ не ограничивается рамками истинного принципа минимального производства энтропии и направлен на поиск подходящего выражения для потенциала, способного адекватно описать задачу о расчете скорости распространения пламени в вариационной формулировке.

Так, следуя [7], представим тепловой поток в виде

$$J_T = -\lambda \frac{dT}{dx} + CmT. \quad (2.4)$$

В этом случае термодинамический потенциал не будет соответствовать производству энтропии, но, возможно, позволит получить эквивалентные вариационную и дифференциальную постановки задачи. Используя (2.4), исходное уравнение сохранения представляется в виде

$$\frac{d}{dx} J_T - \rho W Q = 0. \quad (2.5)$$

Соотношения для термодинамического потока и обобщенной силы, соответствующие химической реакции, имеют вид [3]:

$$J_W = \rho W, \quad (2.6)$$

$$X_W = A/T, \quad (2.7)$$

где A — сродство реакции. Очевидно, что прямое применение уравнения Эйлера–Лагранжа

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} - \frac{d}{dx} \frac{\partial \sigma}{\partial \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T}\right)} = 0 \quad (2.8)$$

к потенциалу (2.1) с потоками и силами, последовательно выраженными уравнениями (2.4), (2.3), (2.6), (2.7), не дает какого-либо правдоподобного описания исходной формулировки (2.5).

2.2. Представление через силы

Используя концепцию локального потенциала [5–7], уравнение (2.1) может быть представлено в форме ограниченных вариаций:

$$\sigma = L_T(\tilde{T}) X_T^2(T) + L_W(\tilde{T}) X_W^2(T). \quad (2.9)$$

Здесь варьирование не проводится по температуре \tilde{T} и феноменологические коэффициенты имеют вид

$$L_T = \frac{J_T}{X_T} = \frac{-\lambda \frac{d\tilde{T}}{dx} + C m \tilde{T}}{\frac{d}{dx} \frac{1}{T}}, \quad (2.10)$$

$$L_W = \frac{J_W}{X_W} = \rho(\tilde{T}) W(\tilde{T}) \frac{\tilde{T}}{A}. \quad (2.11)$$

Для простейшего случая постоянного сродства реакции применение уравнения (2.8) к уравнениям (2.9)–(2.11) дает соотношение

$$\frac{d}{dx} J_T - \rho W A = 0, \quad (2.12)$$

которое соответствует (2.5), если принять равенство сродства и теплоты реакции ($A = Q$). Однако данное условие асимптотически выполняется только при $T \rightarrow 0$, что определенно выводит анализ далеко за рамки рассматриваемой задачи.

В общем случае сродство реакции может быть представлено функцией $A(T, p, \xi)$, где ξ — координата реакции, изменяющаяся от 0 до 1 в процессе химического превращения. В рассматриваемом случае переменная ξ эквивалента концентрации продукта реакции и, с использованием уравнений (1.5), (1.10), выражается через температуру следующим образом:

$$\xi = \frac{T - T_0}{T_f - T_0}. \quad (2.13)$$

Полный дифференциал обобщенной силы, вызванной химической реакцией (уравнение (2.7)), имеет вид

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{A}{T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial}{\partial p} \frac{A}{T}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial}{\partial \xi} \frac{A}{T}\right)_{T,p} d\xi. \quad (2.14)$$

Поскольку давление принято постоянным, второе слагаемое правой части уравнения (2.14) исчезает. В силу отмеченного выше подобия функциональных зависимостей для распределения температуры и концентрации (уравнение (1.10) или (2.13)) получаем $d\xi = \frac{C}{Q}dT$ (с использованием уравнения (1.9) и учетом постоянства C и Q), что приводит к тому, что третье слагаемое правой части уравнения (2.14) преобразуется к виду $(\frac{\partial A}{\partial T})_T dT$ и также исключается из анализа.

Используя соотношение Гиббса–Гельмгольца $(\frac{\partial A}{\partial T})_{p,\xi} dT = \frac{1}{T^2} (\frac{\partial H}{\partial \xi})_{p,T}$, где H — энтальпия и $(\frac{\partial H}{\partial \xi})_{p,T} = -Q$ — теплота экзотермической реакции, уравнение (2.14) можно преобразовать к виду

$$\frac{A}{T} = \frac{A_*}{T_*} + \int_T^{T_*} \frac{Q}{T^2} dT. \quad (2.15)$$

Определяя A_* , T_* как некоторые известные параметры в состоянии термодинамического равновесия, соответствующего адиабатическому пламени при полном выгорании реагента ($A_* = 0$, $T_* = T_f$), выражение для обобщенной силы химической реакции принимает следующую окончательную форму [8]:

$$X_W = Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right). \quad (2.16)$$

В соответствии с уравнениями (2.6) и (2.16), феноменологические коэффициенты для химической реакции имеют вид

$$L_W = \frac{J_W}{X_W} = \frac{\rho(\tilde{T})W(\tilde{T})}{Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)}, \quad (2.17)$$

приводящий к следующей форме уравнения (2.8) для потенциала (2.9) с коэффициентом L_W из уравнения (2.17):

$$\frac{d}{dx} J_T - \rho W Q = 0. \quad (2.18)$$

Здесь имеет место полная эквивалентность исходному дифференциальному уравнению (2.5). Функционал (0.1), соответствующий данной формулировке выражается как (член, описывающий химическую реакцию, опущен, поскольку он не зависит от скорости распространения пламени m)

$$P(m) = \int_x L_T X_T^2 dx = \int_x \left(\frac{-\lambda \frac{d\tilde{T}}{dx} + Cm\tilde{T}}{\frac{d}{dx} \frac{1}{T}} \right) \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right)^2 dx. \quad (2.19)$$

Для минимума P относительно m , необходимо выполнение условия

$$\frac{\partial P}{\partial m} = \int_x CT \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right) dx = 0, \quad (2.20)$$

которое удовлетворяется при $X_T = 0$ ($J_T = 0$), что соответствует метастабильному равновесному состоянию и дает тривиальное решение $m = 0$ (распространения пламени не происходит). Таким образом, вариационная формулировка задачи, основанная на феноменологических соотношениях, представленных через силы в виде $J_i = L_i X_i$, не позволяет определить искомую скорость распространения пламени.

2.3. Представление через потоки

Потенциал может быть альтернативно представлен как функция потоков [6]:

$$J_T = T^2 \left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right), \quad (2.21)$$

$$X_T = \frac{d}{dx} \frac{1}{T}, \quad (2.22)$$

$$R_T = \frac{X_T}{J_T} = \frac{\frac{d}{dx} \frac{1}{T}}{T^2 \left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right)}, \quad (2.23)$$

$$\sigma_T = R_T (\tilde{T}) J_T^2 = \frac{\tilde{T}^2 \frac{d}{dx} \frac{1}{T}}{\left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right)} \left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right)^2 \quad (2.24)$$

для теплопроводности;

$$J_W = \rho W = \frac{pk}{R(T_f - T_0)} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \exp \left(-\frac{E}{R_0 T} \right), \quad (2.25)$$

$$X_W = \frac{A}{T} = Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right), \quad (2.26)$$

$$R_W = \frac{X_W}{J_W} = \frac{Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)}{\frac{pk}{R(T_f - T_0)} \left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \exp \left(-\frac{E}{R_0 T} \right)}, \quad (2.27)$$

$$\sigma_W = R_W (\tilde{T}) J_W^2 = \frac{Q \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)}{\left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \exp \left(-\frac{E}{R_0 T} \right)} \frac{pk}{R(T_f - T_0)} \left[\left(\frac{T_f}{T} - 1 \right) \exp \left(-\frac{E}{R_0 T} \right) \right]^2 \quad (2.28)$$

для химической реакции. После преобразований уравнение Эйлера–Лагранжа (2.8) для потенциала $\sigma = \sigma_T + \sigma_W$, выраженного уравнениями (2.24) и (2.28), принимает вид

$$\frac{d}{dx} J_T - \rho W Q \left[1 + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \frac{E}{R_0} \right] = 0. \quad (2.29)$$

В отличие от предыдущего представления потенциала через силы вида $\sigma = L_i X_i^2$, где обобщенная сила химической реакции являлась линейной функцией $1/T$ в соответствии с уравнением (2.16), здесь зависимость для потока имеет существенно нелинейный (экспоненциальный) вид вследствие соотношения (1.4). В результате уравнение (2.30) не соответствует исходной дифференциальной формулировке (2.5). Различие выражается вторым слагаемым в квадратных скобках уравнения (2.30). Следовательно, вариационная формулировка асимптотически приближается к дифференциальной при стремлении системы к термодинамическому равновесию, т. е. $T \rightarrow T_f$. Минимизация функционала (0.1) относительно скорости распространения пламени ($\partial P / \partial m = 0$) приводит к тому же вышеуказанному соотношению (2.20). Далее, следуя концепции локального потенциала, потребуем, чтобы феноменологический коэффициент R_T не зависел не только от температуры, но и от скорости распространения пламени m , имея в виду, что последняя также является самостоятельной зависимой переменной:

$$\sigma_T = R_T(\tilde{m}) J_T^2 = \frac{\tilde{T}^2 \frac{d}{dx} \frac{1}{T}}{\left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + C\tilde{m} \frac{1}{T} \right)} \left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right)^2. \quad (2.30)$$

Поскольку σ_W не зависит от m , получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial m} &= \frac{\partial}{\partial m} \int_x R_T \left(\lambda \frac{d}{dx} \frac{1}{T} + Cm \frac{1}{T} \right)^2 dx = 0, \\ m &= -\frac{\lambda \int_x \frac{1}{T} \left(\frac{d}{dx} \frac{1}{T} \right) dx}{C \int_x \left(\frac{1}{T} \right)^2 dx}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

При некоторых условиях соотношение (2.31) может быть полезно при вычислении скорости распространения пламени, по крайней мере для начальных оценок. Однако необходимо иметь в виду, что имеет место очевидное разногласие между уравнениями (2.5) и (2.30).

2.4. Представление с весами

В целом последовательно рассмотренные формы искомого потенциала обобщаются следующими соотношениями:

$$\sigma = \sum_i J_i(T) X_i(T), \quad \Psi = \sum_i L_i(\tilde{T}) X_i^2(T), \quad \Phi = \sum_i R_i(\tilde{T}) J_i^2(T), \quad (2.32)$$

где σ – истинное производство энтропии, Ψ – силовой потенциал и Φ – потоковый потенциал. Далее, введем обобщенную форму потенциала [6]

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{2} (\Psi + \Phi), \quad (2.33)$$

которая без наложения каких-либо физических ограничений может быть представлена еще более общей формой

$$\hat{\sigma} = \alpha \Psi + (1 - \alpha) \Phi, \quad (2.34)$$

с некоторым весовым коэффициентом $0 < \alpha < 1$. В этом случае рассмотрение потенциала (2.34) приводит к более обещающему виду уравнения Эйлера-Лагранжа

$$-\frac{d}{dx} J_T + \rho W Q \left[1 + \alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \frac{E}{R_0} \right] = 0, \quad (2.35)$$

которое, при обоснованном выборе α , обеспечивает асимптотическую сходимость вариационной формулировки к исходной дифференциальной постановке в виде уравнений сохранения. Другим важным результатом является тот факт, что уравнение (2.31) не зависит от α и сохраняет экстремальные свойства потенциала (2.34).

§ 3. Заключительные замечания

Проведенный анализ показал, что исходный термодинамический потенциал в форме минимального производства энтропии совершенно непригоден для решения рассматриваемой задачи, поскольку конвективный член, содержащий искомую скорость распространения пламени, не входит в выражения для термодинамических потоков и обобщенных сил. Использование концепции локального потенциала (или метода ограниченных вариаций [4]) позволяет получить эквивалентность вариационной и дифференциальной постановок при представлении потенциала через силы. Однако не удается получить искомое соотношение для скорости распространения пламени, рассматриваемой здесь в качестве зависимой переменной, обеспечивающей минимум принятого функционала в стационарном состоянии. Представление потенциала через потоки приводит к некоторому потенциально полезному соотношению для скорости распространения пламени, но в этом случае уравнение Эйлера-Лагранжа не соответствует в полной мере исходной дифференциальной постановке из-за существенно нелинейной зависимости скорости реакции горения от температуры. Окончательное представление потенциала с использованием весового коэффициента приводит к адекватному физическому описанию закономерностей рассматриваемого процесса и сохраняет преимущества вариационной формулировки, заключающиеся в экстремальных свойствах предложенного функционала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-08-96044-р_урал_а) и Фонда содействия отечественной науке (программа «Доктора наук РАН»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — 478 с.
2. Вильямс Ф. А. Теория горения. — М.: Наука, 1971. — 616 с.
3. де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964. — 456 с.

4. Finlayson B. A., Scriven L. E. On the Search for Variational Principles // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1967. — Vol. 10. — Pp. 799–821.
5. Шехтер Р. С. Вариационный метод в инженерных расчетах. — М.: Мир, 1971. — 291 с.
6. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. — М.: Мир, 1974. — 304 с.
7. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: Мир, 1973. — 280 с.
8. Карпов А. И. Minimal Entropy Production as an Approach to the Prediction of Stationary Rate of Flame Propagation // J. Non-Equilib. Thermodyn. — 1992. — Vol. 17. — P. 1–9.

Поступила в редакцию 01.11.08

А. И. Карпов

On the construction of thermodynamic variational principle for the problem of stationary flame propagation

The problem of stationary flame propagation is studied by the variational method based on the non-equilibrium thermodynamic approach. The analysis has been carried out for the case of one-dimensional propagation of premixed gaseous flame. The primary aim of the analysis is formulation of the variational principle for minimization of the functional at the stationary state of the system, which is identified as a steady-state regime of flame propagation. The possibility to obtain a relationship for the prediction of flame propagation velocity as a dependent variable has been investigated through the different representations of potential.

Keywords: variational principle, stationary state, flame propagation.

Mathematical Subject Classifications: 58E30, 49S05, 76M30

Карпов Александр Иванович, д. ф.-м. н., главный научный сотрудник, Институт прикладной механики УрО РАН, Россия, 426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34, E-mail: karpov@udman.ru