

А.Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск)

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОГО ТЕПЛОПРОВОДНОГО ГАЗА И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К МОДЕЛИРОВАНИЮ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ

Abstract

On the base of irreversible thermodynamics, the governing equation system has been formulated for viscous heat-conducting gas. The state equation system, obtained from Gibbs equation, is presented in differential form. The equations for irreversible fluxes have a traditional for thermodynamics form. All governing equations include the items, describing the interrelation between various physical phenomena. Using the thermodynamical restrictions allows reducing the number of independent parameters of the model. As an example, the model for two – component gas with unique chemical reaction, which contains twelve equations for twelve independent variables determining the medium state. All parameters included in the model have clear physical meaning. To extend the class of the models allowing the analytical solutions, including exact one's, it was suggested to take into account the dependencies of chemical reaction rates on thermodynamic parameters by way of cross-effects presenting in the governing equations.

Данная работа имеет длинную предысторию. В серии работ (обзор которых содержится в [1]–[3]), выполненных в течение 1992–2005 годов, было показано, что модели физико-химических превращений в твердой фазе, учитывающие перекрестные явления, или так называемые связанные модели, позволяют описать разные режимы превращения, реализация которых для одних и тех же систем в условиях эксперимента зависит от условий инициирования, которые не всегда однозначно определимы. Так, в [4] на основе простейшей модели твердофазного горения, основанной на системе связанных уравнений теории термоупругости, дополненной уравнением кинетики и тепловыделением от химической реакции в уравнении теплопроводности, было показано, что режим «твердофазной детонации» есть такое же свойство системы с экзотермической реакцией, как и режим твердофазного горения. Под «твердофазной детонацией» в данном случае понимается режим послынного превращения со скоростью, превышающей скорость звука в невозмущенном веществе. Оба режима (и горения, и «детонация») получаются в рамках одной модели твердофазного превращения. В пользу названия «детонация» говорит и тот факт, что скорость и температура продуктов в этом режиме не определяются однозначно: существует бесконечно много значений скорости фронта, больших скорости звука, минимальное из которых соответствует минимальной температуре продуктов.

В дальнейшем были построены модели различных твердофазных превращений, получены автомодельные решения, исследована их устойчивость к малым возмущениям. При обобщении простейшей модели твердофазного горения на сжимаемые среды (или на случай произвольных деформаций) показано, что исследование режима «твердофазной детонации» с помощью простой замены переменных сводится к анализу свойств обобщенного нелинейного уравнения Бюргерса с химическими источниками, а в пределе – обобщенного нелинейного ударно-волнового уравнения [1,5].

Возникает вопрос: можно ли построить обобщенную модель горения газа, описывающую сразу несколько режимов превращения (в том числе горение и детонацию)? Известно, что при горении газов реализуются разнообразные режимы превращения, характеризующиеся своей скоростью, температурой продуктов горения, шириной зоны реакции и т.д. Особенно ярко это проявляется при сжигании газов в пористых средах [6,7]. Для каждого режима предлагается своя модель, индивидуальная. Не связана ли

реализация каждого из режимов с перекрестными эффектами различных типов? Чтобы разобраться в этой проблеме, начнем издалека.

Так, простейшая модель горения газа [8] основана на системе уравнений теплопроводности и диффузии:

$$\rho C_\gamma \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + Q_\gamma m_B \varphi, \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial C_B}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho D_B \nabla C_B) + m_B \varphi, \quad (2)$$

с эффективными коэффициентами (C_γ, λ, D_B) , вычисленными при характерной для горения температуре T_b , величина которой получается из первого интеграла системы уравнений, записанной в системе координат, связанной с фронтом реакции,

$$T_b = T_0 + Q_\gamma / C_\gamma \quad (3)$$

с учетом условий в реагентах

$$T = T_0, C_B = 0 \quad (4)$$

и продуктах реакции

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0; C_B = 1. \quad (5)$$

Скорость горения непосредственно связана с условием существования автомодельного решения. В самых первых работах использовано условие подобия полей температуры и концентраций, что может быть записано так:

$$D = \kappa = \frac{\lambda}{c\rho} \quad \text{или} \quad L = \frac{D}{\kappa} = 1. \quad (6)$$

В более поздних работах было показано, что $Le \neq 1$ оказывает влияние на величину скорости и может быть причиной неустойчивостей стационарных режимов превращения. Далее модель дополнялась учетом зависимостей теплофизических свойств от температуры, усложнением реакционной схемы, и простейшим учетом влияния течения на поле температуры.

Иного типа модели горения газа имеют место при условии вынужденного конвективного течения, например, при сжигании газа в пористых средах, течениях в трубах, каналах и т.д. [9 – 11]. В этом случае система уравнений механики сплошной среды для многокомпонентной смеси имеет вид

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0; \quad (7)$$

$$\frac{d\rho_k}{dt} + \rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k \quad \text{или} \quad \rho \frac{dC_k}{dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_k = \sigma_k; \quad (8)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{P}; \quad (9)$$

$$\rho \frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T + \mathbf{P} \cdot \nabla \mathbf{v}, \quad (10)$$

где u – локальная плотность внутренней энергии, \mathbf{J}_T – поток тепла; σ_k – сумма источников и стоков компонента k , $\sigma_k = \sum_{i=1}^r \nu_{ki} m_k \varphi_i$; φ_i – скорость i -й химической реакции,

число которых r ; ν_{ki} – стехиометрический коэффициент компонента k в реакции i ; m_k – молярная масса k -го компонента; C_k и ρ_k – его массовая концентрация и парциальная плотность ($\sum C_k = 1$; $C_k = \rho_k/\rho$); \mathbf{P} – тензор давления; $\mathbf{J}_k = \rho_k(\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$ – кондуктивные или «диффузионные» потоки; $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v}\nabla$, упрощается за счет условия равенства индивидуальных скоростей компонентов \mathbf{v}_k и скорости движения центра масс \mathbf{v} ,

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v},$$

а также за счет пренебрежения теплопроводностью по сравнению с конвективным переносом тепла. В частности, многие модели фильтрационного горения газов учитывают дополнительное условие $\rho\mathbf{v} = \text{const}$ и используют вместо (9) закон Дарси (или его нелинейные аналоги), что приводит к уравнениям

$$\rho C_\gamma \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v}\nabla T \right) = - \sum_{k=1}^n h_k \sigma_k;$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho_k) = \sigma_k;$$

$$\mathbf{v} = -k_f \nabla p.$$

В двухтемпературных моделях в уравнении теплопроводности появляется слагаемое, описывающее теплообмен с твердым каркасом.

Разумеется, все существующие модели оправданы, каждая – в своей физической ситуации.

Для описания физико-химических превращений в общем случае исходят из системы уравнений механики сплошной среды (7) – (10), дополненной определяющими соотношениями, способ построения которых может быть различным. В любом случае термодинамику применяют для подтверждения непротиворечивости полученных уравнений и корректности определяющих соотношений. В настоящей работе все определяющие соотношения получаются непосредственно в рамках термодинамики. Для твердых деформируемых сред этот способ подробно описан в [12-14].

Построение определяющих соотношений на основе термодинамики необратимых процессов

Будем исходить из уравнения Гиббса, содержащего, по определению, только часть тензора давления \mathbf{P}^e , приращения компонент которого линейно связаны с приращениями основных термодинамических параметров. В уравнения (9), (10) присутствует полный тензор давления. Оставшаяся часть тензора \mathbf{P}^i находится специальным образом [15]. Для простоты изложения ограничимся случаем шарового тензора¹

$$\mathbf{P} = p\delta_{ij}; p = p^e + p^i.$$

Тогда для локальной внутренней энергии u имеем

$$du = -p^e d\gamma + Tds + \sum_{k=1}^n g_k dC_k, \quad (11)$$

¹ Обобщение для случая $\mathbf{S} \neq 0$, а также при учете внешних сил, строится аналогично.

где $\gamma = \rho^{-1}$ – удельный объем; s – локальная энтропия; g_k – их химические потенциалы компонентов (или локальные парциальные энергии Гиббса, $g = \sum_{k=1}^n g_k C_k = u - Ts + p\gamma$) или в другой форме

$$\dot{u} = -p^e \dot{\gamma} + T \dot{s} + \sum_{k=1}^n g_k \dot{C}_k. \quad (12)$$

Используя уравнение неразрывности (7), тождество

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt} \frac{1}{\rho} = -\frac{\dot{\rho}}{\rho^2}, \quad (13)$$

и уравнение Гиббса в виде (12), представим уравнение энергии (10) в форме

$$\rho T \dot{s} = A + p^i \frac{\dot{\rho}}{\rho} - \sum_{k=1}^n \rho g_k \dot{C}_k \equiv -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - p^i \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \rho g_k \dot{C}_k, \quad (14)$$

откуда следуют все частные варианты уравнения теплопроводности для многокомпонентных газовых и жидких сред (с шаровым тензором давления). Подобным образом выводится уравнение теплопроводности во многих учебных пособиях и монографиях.

Система уравнений состояния также следует из уравнения Гиббса, записанного в той или иной форме.

Действительно, для свободной энергии Гельмгольца¹ $f = u - Ts$ имеем

$$df = -p^e d\gamma - s dT + \sum_{k=1}^n g_k dC_k,$$

так как $f = f(\gamma, T, C_k)$, то все множители при дифференциалах в уравнении Гиббса зависят от тех же величин: $p^e = p^e(T, \gamma, C_k)$; $s = s(T, \gamma, C_k)$; $g_k = g_k(T, \gamma, C_l)$.

Набор переменных состояния фиксирован, поэтому мы можем выписать систему уравнений в дифференциалах:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{C_\gamma}{T} dT + \gamma_T d\gamma + \sum_{k=1}^n s_k dC_k; \\ dp^e &= \gamma_T dT - \xi d\gamma + \sum_{k=1}^n \gamma_k dC_k; \\ dg_k &= -s_k dT - \gamma_k d\gamma + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} dC_l. \end{aligned} \quad (15)$$

Это и есть обобщенная термодинамическая система неравновесных уравнений состояния в дифференциальной форме [16] для многокомпонентной среды. Все коэффициенты, входящие в уравнения (15), известны, имеют вполне определенный физический смысл и так или иначе определяются экспериментально или рассчитываются на основе независимых физических теорий [17]. В частности, для простого однокомпонентного газа из системы (15) следует

¹ Систему уравнений состояния, разумеется, можно построить аналогичным способом, используя в качестве основного термодинамического потенциала любой из возможных для данной среды.

$$ds = \frac{C_\gamma}{T} dT + \gamma_T d\gamma; dp^e = \gamma_T dT - \xi d\gamma, \quad (16)$$

где

$$C_\gamma = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\gamma = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2} \right)_\gamma$$

– теплоемкость при постоянном объеме;

$$\gamma_T = \left(\frac{\partial s}{\partial \gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial p^e}{\partial T} \right)_\gamma = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma \partial T} \right) \quad (17)$$

– изохорный коэффициент термического увеличения давления;

$$\xi = - \left(\frac{\partial p^e}{\partial \gamma} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \gamma^2} \right)_T$$

– изотермический модуль упругости; а ξ^{-1} – изотермическая сжимаемость.

Имеет место соотношение

$$\gamma_T = \alpha_T \xi,$$

где α_T – объемный коэффициент термического расширения, $\alpha_T = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{p^e}$.

Для идеального газа с уравнением состояния $p^e \gamma = m^{-1} RT$ находим

$$\gamma_T = \left(\frac{\partial p^e}{\partial T} \right)_\gamma = \frac{R}{m\gamma} = \alpha_T \xi;$$

$$\xi = - \left(\frac{\partial p^e}{\partial \gamma} \right)_T = \frac{RT}{m\gamma^2}.$$

Аналогично можно найти явные выражения для физических коэффициентов, определяемых вторыми производными термодинамических потенциалов, для политропного газа, газа Ван-дер-Ваальса и др., уравнения состояния которых известны. В общем случае простого газа эти коэффициенты зависят от температуры и удельного объема (или плотности) как от независимых переменных состояния:

$$C_\gamma = C_\gamma(T, \gamma); \gamma_T = \gamma_T(T, \gamma); \xi = \xi(T, \gamma),$$

и уравнения состояния удобно оставить в виде (16).

Если газ многокомпонентный, в число переменных состояния включаются концентрации компонентов, уравнения состояния принимают вид (15), где

$$C_\gamma = C_\gamma(T, \gamma, C_k); \gamma_T = \gamma_T(T, \gamma, C_k); \xi = \xi(T, \gamma, C_k)$$

имеют тот же физический смысл, но теперь зависят от состава. «Новые» коэффициенты также имеют понятный физический смысл.

Так, зависимость химических потенциалов от концентраций характеризуют параметры

$$\beta_l^{(k)} = \left(\frac{\partial g_k}{\partial C_l} \right)_{\gamma, T, C_i, i \neq l} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial C_k^2} \right)_{\gamma, T, C_i, i \neq l} = \frac{RT}{m_k C_k} g_{kl}, \quad (18)$$

где $g_{kl} = \delta_{kl} + \frac{C_k}{C_l} \left(\frac{\partial \ln \zeta_k}{\partial \ln C_l} \right)_{T, \gamma, C_i, i \neq l}$ – термодинамические множители, которые в газах могут быть выражены через парциальные давления компонентов или рассчитаны на основе статистических теорий [9,11,18];

$$s_k = - \left(\frac{\partial g_k}{\partial T} \right)_{\gamma, C_k} = - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T \partial C_k} \right)_{\gamma} = \left(\frac{\partial s}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} \quad (19)$$

– парциальные энтропии компонентов, $s_k = s_k(T, \gamma, C_l)$;

$$\gamma_k = \left(\frac{\partial g_k}{\partial \gamma} \right)_{T, C_k} = - \left(\frac{\partial p^e}{\partial C_k} \right)_{\gamma, T} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial C_k \partial \gamma} \right)_T \quad (20)$$

– изохорный коэффициент концентрационного «увеличения» давления, $\gamma_k = \gamma_k(T, \gamma, C_l)$, связанный с коэффициентом концентрационного расширения α_k , более известного в физике, простой формулой

$$\gamma_k = \alpha_k \xi.$$

Уравнения состояния для химических потенциалов и дополнительные к уравнениям (16) слагаемые не учитываются в моделях механики сплошной среды: всюду предпочтается иной способ их построения, приводящий к появлению новых параметров и новых методов их вычисления или экспериментального определения. Использование уравнений состояния в виде (15) сводится к экспериментальному определению физических свойств многокомпонентных систем.

Заметим, что в уравнениях (15) учтены перекрестные эффекты первого порядка между различными физическими процессами. Термодинамическим ограничением является тот факт, что парные перекрестные эффекты описываются одинаковыми коэффициентами. Это отражают формулы (17) – (20), представляющие собой термодинамические соотношения Максвелла, а с математической точки зрения – неизменность вторых смешанных производных при изменении порядка дифференцирования. Это, конечно, предполагает, что термодинамические потенциалы существуют и являются непрерывными (или кусочно-непрерывными) функциями соответствующих переменных состояния. Но такой подход не требует для построения модели среды или процесса знания вида зависимостей термодинамических потенциалов от параметров состояния. Далее этого также нигде не требуется. Использовать уравнения состояния в дифференциальной форме, следующей из термодинамических соотношений, для идеальных сред предполагается возможным (явно или неявно) и в [19–21]. Попытка обоснования их применения для многопараметрических процессов на основе теории пфаффовых форм содержится в [22]. Но возможности известных термодинамических теорий [15, 23] использованы в моделях механики не в полной мере.

Равенства (17) – (20) и подобные им позволяют установить связи между коэффициентами, измеренными в разных условиях, что аналогично [16], и сократить число неза-

висимых физических параметров, требующихся для замыкания модели. Из уравнений состояния (15) следует, что если наблюдается прямой эффект (например, изменение давления при изменении концентраций компонентов), то существует и обратный ему (изменение химических потенциалов компонентов при изменении удельного объема или плотности). Как это отражается на основных уравнениях, будет видно далее.

Систему уравнений (15) можно представить в иной форме,

$$\begin{aligned} \dot{s} &= \frac{C_\gamma}{T} \dot{T} + \gamma_T \dot{\gamma} + \sum_{k=1}^n s_k \dot{C}_k ; \\ \dot{p}^e &= \gamma_T \dot{T} - \xi \dot{\gamma} + \sum_{k=1}^n \gamma_k \dot{C}_k ; \\ \dot{g}_k &= -s_k \dot{T} - \gamma_k \dot{\gamma} + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \dot{C}_l . \end{aligned} \quad (21)$$

или

$$\begin{aligned} \nabla s &= \frac{C_\gamma}{T} \nabla T + \gamma_T \nabla \gamma + \sum_{k=1}^n s_k \nabla C_k ; \\ \nabla p^e &= \gamma_T \nabla T - \xi \nabla \gamma + \sum_{k=1}^n \gamma_k \nabla C_k ; \\ \nabla g_k &= -s_k \nabla T - \gamma_k \nabla \gamma + \sum_{l=1}^n \beta_l^{(k)} \nabla C_l . \end{aligned} \quad (22)$$

Используя уравнение состояния (21) для энтропии, представим уравнение энергии (14) в виде

$$\rho C_\gamma \dot{T} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - [p^i + \gamma_T T] \nabla \cdot \mathbf{v} - \sum_{k=1}^n \rho h_k \dot{C}_k , \quad (23)$$

где $h_k = g_k + T s_k$ – парциальные энтальпии компонентов.

Уравнения движения (9) также можно преобразовать, используя уравнение для давления (22)

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla (p^i + p^e) = -\left(\nabla p^i + \gamma_T \nabla T - \xi \nabla \gamma + \sum_{k=1}^n \gamma_k \nabla C_k \right) . \quad (24)$$

При условии $p^i \equiv 0$ и использовании обычных уравнений состояния, «привычных» для механики сплошной среды, это обычные уравнения Эйлера. Все коэффициенты в уравнениях (23), (24), описывающие прямые и перекрестные физические эффекты, те же, что и в уравнениях состояния.

Для замыкания модели среды нам осталось определить $p^i, \mathbf{J}_T, \mathbf{J}_k, \sigma_k$. Для этого потребуется теория Онзагера, в соответствии с которой обобщенные термодинамические потоки p^i, σ_k и $\mathbf{J}_T, \mathbf{J}_k$ связаны с обобщенными термодинамическими силами линейными соотношениями. Вид обобщенных термодинамических сил следует из записи уравнения баланса для энтропии, а неотрицательность производства энтропии, связанного с необратимыми процессами,

$$\sigma_s = -\frac{p^i}{T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \sum_{i=1}^r \frac{A_i}{T} \varphi_i - \mathbf{J}_T \cdot \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{k=1}^n \mathbf{J}_k \cdot \nabla \left(\frac{\mathbf{g}_k}{T} \right) \geq 0,$$

где $A_i = -\sum_{k=1}^n \nu_{ki} m_k \mathbf{g}_k$ – сродство i -й химической реакции, дает дополнительные ограничения на феноменологические коэффициенты. Эта теория хорошо изложена в учебной и научной литературе, поэтому воспользуемся лишь ее следствиями.

Так, для скалярных процессов имеем равенства

$$p^i = \sum_{i=1}^r l_{hi} A_{ch,i} + l_{hh} A_h; \quad \varphi_i = \sum_{j=1}^r l_{ij} A_{ch,j} + l_{ih} A_h; \quad (25)$$

где $A_{ch,i} = A_i$; $A_h = -\nabla \cdot \mathbf{v}$ – обобщенные силы; $l_{ch,i} = l_{i,ch}$; $l_{ij} = l_{ji}$; l_{hh} – феноменологические коэффициенты, зависящие в общем случае от термодинамических параметров состояния T, γ, C_k . Следовательно, давление зависит от типа и числа химических реакций; а скорость реакции зависит от подвижности среды. Первый факт не анализируется ни в моделях механики [19, 20], ни в термодинамике. Зависимость же скорости реакций от подвижности среды (в твердых средах – от характера напряженно-деформированного состояния) обсуждалась в литературе неоднократно. Такая зависимость может быть как прямой (25), так и опосредованной, что следует, в частности, из уравнений для скалярных процессов

$$\mathbf{J}_k = \sum_{j=1}^n L_{kj} \mathbf{X}_j + L_{kT} \mathbf{X}_T; \quad \mathbf{J}_T = \sum_{k=1}^n L_{Tk} \mathbf{X}_k + L_{TT} \mathbf{X}_T; \quad (26)$$

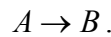
где $\mathbf{X}_T = -\frac{\nabla T}{T}$; $\mathbf{X}_k = -\nabla \left(\frac{\mathbf{g}_k}{T} \right)$; $L_{kj} = L_{jk}$; $L_{kT} = L_{Tk}$.

В итоге система уравнений оказывается замкнутой.

Все представленные уравнения конкретизируются в зависимости от типа и числа веществ, участвующих в реакциях, и реакционной схемы, что продемонстрируем с помощью простого примера.

Определяющие соотношения для двухкомпонентной среды с единственной химической реакцией

Пусть в системе протекает единственная химическая реакция



Тогда имеют место очевидные соотношения

$$C_A + C_B = 1; \quad \rho_A + \rho_B = \rho; \quad \rho_A \mathbf{v}_A + \rho_B \mathbf{v}_B = \rho \mathbf{v}; \quad \mathbf{J}_A + \mathbf{J}_B = 0. \quad (27)$$

Последнее слагаемое в уравнении (23) принимает вид

$$\sum_{k=1}^n \rho h_{k,\gamma} \dot{C}_k = \rho (h_B - h_A) \dot{C}_B = -\rho Q_\gamma \dot{C}_B,$$

где Q_γ – тепловыделение в реакции в условиях постоянного объема, уравнения состояния для химических потенциалов имеют вид

$$dg_A = -s_A dT - \gamma_A d\gamma + \beta_A^{(A)} dC_A + \beta_B^{(A)} dC_B; \quad (28)$$

$$dg_B = -s_B dT - \gamma_B d\gamma + \beta_A^{(B)} dC_A + \beta_B^{(B)} dC_B.$$

От феноменологических уравнений останется всего пять. Для скалярных величин имеем

$$p^i = -\kappa_V \nabla \cdot \mathbf{v} + \mu(m_A g_A - m_B g_B); \quad (29)$$

$$\phi = -\mu \nabla \cdot \mathbf{v} + k_{ch}(m_A g_A - m_B g_B),$$

а для векторных

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_A &= -L_{AA} \nabla \left(\frac{g_A}{T} \right) - L_{AB} \nabla \left(\frac{g_B}{T} \right) - L_{AT} \frac{\nabla T}{T}; \\ \mathbf{J}_B &= -L_{BA} \nabla \left(\frac{g_A}{T} \right) - L_{BB} \nabla \left(\frac{g_B}{T} \right) - L_{BT} \frac{\nabla T}{T}; \\ \mathbf{J}_T &= -L_{TA} \nabla \left(\frac{g_A}{T} \right) - L_{TB} \nabla \left(\frac{g_B}{T} \right) - L_{TT} \frac{\nabla T}{T}. \end{aligned} \quad (30)$$

Учитывая (27) и (28), вместо (30) найдем уравнения для потоков:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_A &= - \left[\frac{L_{AA}}{T} (\beta_B^{(A)} - \beta_A^{(A)}) + \frac{L_{AB}}{T} (\beta_B^{(B)} - \beta_A^{(B)}) \right] \nabla C_B + \frac{L_{AA} \gamma_A + L_{AB} \gamma_B}{T} \nabla \gamma - \\ &\quad - \left[\frac{L_{AT}}{T} - \frac{L_{AA}}{T^2} h_A - \frac{L_{AB}}{T^2} h_B \right] \nabla T; \\ \mathbf{J}_B &= - \left[\frac{L_{BB}}{T} (\beta_B^{(B)} - \beta_A^{(B)}) + \frac{L_{BA}}{T} (\beta_B^{(A)} - \beta_A^{(A)}) \right] \nabla C_B + \frac{L_{BB} \gamma_B + L_{BA} \gamma_A}{T} \nabla \gamma - \\ &\quad - \left[\frac{L_{BT}}{T} - \frac{L_{BB}}{T^2} h_B - \frac{L_{BA}}{T^2} h_A \right] \nabla T; \\ \mathbf{J}_T &= - \frac{L_{TA} (\beta_B^{(A)} - \beta_A^{(A)}) + L_{TB} (\beta_B^{(B)} - \beta_A^{(B)})}{T} \nabla C_B + \left(\frac{L_{TA}}{T} \gamma_A + \frac{L_{TB}}{T} \gamma_B \right) \nabla \gamma - \\ &\quad - \left(\frac{L_{TT}}{T} - \frac{L_{TA}}{T^2} h_A - \frac{L_{TB}}{T^2} h_B \right) \nabla T, \end{aligned}$$

из которых независимы только \mathbf{J}_B и \mathbf{J}_T , и соотношения между коэффициентами

$$\begin{aligned} (L_{AA} + L_{BA})(\beta_B^{(A)} - \beta_A^{(A)}) + (L_{BB} + L_{AB})(\beta_B^{(B)} - \beta_A^{(B)}) &= 0; \\ (L_{AA} + L_{BA})\gamma_A + (L_{BB} + L_{AB})\gamma_B &= 0; \\ (L_{AT} + L_{BT})T - (L_{AA} + L_{BA})h_A - (L_{BB} + L_{AB})h_B &= 0, \end{aligned} \quad (31)$$

которые есть следствие равенств (27) и независимости термодинамических переменных состояния C_B, γ, T и выполняются дополнительно к соотношениям

$$L_{AB} = L_{BA}; \quad L_{TA} = L_{AT}; \quad L_{BT} = L_{TB}.$$

По определению (18),

$$\beta_A^{(A)} = RTm_A^{-1}C_A^{-1}g_{AA}; \beta_B^{(A)} = RTm_A^{-1}C_A^{-1}g_{AB};$$

$$\beta_A^{(B)} = RTm_B^{-1}C_B^{-1}g_{BA}; \beta_B^{(B)} = RTm_B^{-1}C_B^{-1}g_{BB}.$$

Тогда, полагая в простейшем случае, что в газовой фазе коэффициенты активности равны 1 ($\zeta_A = \zeta_B = 1$)¹, и принимая условие $L_{AB} = L_{BA} \ll L_{AA}, L_{BB}$, из (31) получим

$$\frac{L_{AA}RT}{m_A C_A} - \frac{L_{BB}RT}{m_B C_B} = 0;$$

$$L_{AA}\gamma_A + L_{BB}\gamma_B = 0;$$

$$(L_{AT} + L_{BT})T - L_{AA}h_A - L_{BB}h_B = 0,$$

Принимая за независимый коэффициент

$$L_{BB} = D_{BB}\rho C_B m_B R^{-1},$$

где D_{BB} – коэффициент самодиффузии независимого компонента, найдем²

$$L_{AA} = \frac{m_A C_A}{m_B C_B} L_{BB} = -\frac{\gamma_B}{\gamma_A} L_{BB} = D_{BB}\rho C_A m_A R^{-1} \text{ и } L_{AT} = L_{TA} = \frac{L_{BB}}{T} \left(h_B - \frac{\gamma_B}{\gamma_A} h_A \right) - L_{BT}.$$

Это приведет нас к уравнениям

$$\mathbf{J}_B = -D_{BB}\rho \nabla C_B + \frac{\gamma_B}{T} \frac{D_{BB}\rho}{R} C_B m_B \nabla \gamma - \left[\frac{L_{BT}}{T} - \frac{h_B}{T^2} \frac{D_{BB}\rho}{R} C_B m_B \right] \nabla T;$$

$$\mathbf{J}_T = \left[\frac{L_{TB}R}{m_B C_B} - \frac{L_{TA}R}{m_A C_A} \right] \nabla C_B + \frac{L_{TA}\gamma_A + L_{TB}\gamma_B}{T} \nabla \gamma - \left[\frac{L_{TT}}{T} - \frac{L_{TB}}{T^2} h_B - \frac{L_{TA}}{T^2} h_A \right] \nabla T. \quad (32)$$

В условиях постоянного объема из (32) находим уравнения, включающие слагаемые, ответственные за самые известные в физике и термодинамике перекрестные явления – термодиффузию и диффузионную теплопроводность:

$$\mathbf{J}_B = -D_{BB}\rho \nabla C_B - \left[\frac{L_{BT}}{T} - \frac{h_B}{T^2} \frac{D_{BB}\rho}{R} C_B m_B \right] \nabla T;$$

$$\mathbf{J}_T = \left[\frac{L_{TB}R}{m_B C_B} - \frac{L_{TA}R}{m_A C_A} \right] \nabla C_B - \left[\frac{L_{TT}}{T} - \frac{L_{TB}}{T^2} h_B - \frac{L_{TA}}{T^2} h_A \right] \nabla T$$

или

$$\mathbf{J}_B = -\rho D_{BB} \nabla C_B - C_B C_A D' \nabla T; \quad (33)$$

$$\mathbf{J}_T = -\lambda_\infty \nabla T - \rho T D'' \nabla C_B,$$

где коэффициент термодиффузии D' и коэффициент Дюфура D'' оказываются связанными с параметрами, непосредственно входящими в уравнения состояния, и парциальными термодинамическими величинами³:

¹ Это эквивалентно приближению идеальной смеси

² Оказывается, в простейшем приближении коэффициенты концентрационного «увеличения» давления в бинарной смеси должны иметь разные знаки

³ Эти коэффициенты иногда вводят и по-другому; но в любом случае для описания четырех явлений переноса требуется три независимых коэффициента

$$D' = \frac{L_{BT}}{C_B C_A T} - \frac{h_B m_B D_{BB} \rho}{RT^2 C_A}; \quad (34)$$

$$D'' = -\frac{L_{TB} R}{m_B C_B} + \frac{L_{TA} R}{m_A C_A} \equiv -RTD' \frac{m_B C_B + m_A C_A}{m_A m_B} + \frac{D_{BB} \rho}{T} (h_A - h_B). \quad (35)$$

Коэффициент λ_∞ включает в себя три слагаемых

$$\lambda_\infty = \frac{L_{TT}}{T} - \frac{L_{TA}}{T^2} h_A - \frac{L_{TB}}{T^2} h_B, \quad (36)$$

где первое слагаемое есть коэффициент теплопроводности для однородного перемешивания

$$\frac{L_{TT}}{T} = \lambda_0,$$

когда на систему не оказывают влияние внешние силовые поля и, кроме температуры, все интенсивные величины постоянны в пространстве [24]. Именно такой коэффициент поддается измерению в соответствующих экспериментальных условиях. Коэффициент теплопроводности λ_∞ соответствует достаточно большому времени (теоретически $t \rightarrow \infty$), в течение которого устанавливается стационарное состояние, при котором диффузионный поток вследствие взаимовлияния диффузии и термодиффузии и подобных явлений становится равным нулю. В любом случае коэффициент теплопроводности – положительная величина. Для практического использования достаточно иметь коэффициент λ_0 , так как с помощью (36) и формул для перекрестных коэффициентов λ_∞ легко вычисляется.

Если условие постоянства объема не выполнено, то имеем

$$\mathbf{J}_B = -\rho D_{BB} \nabla C_B + D_\gamma \nabla \gamma - C_B C_A D' \nabla T; \quad (37)$$

$$\mathbf{J}_T = -\lambda_\infty \nabla T + \lambda_\gamma \nabla \gamma - \rho T D'' \nabla C_B,$$

где $D_\gamma = \frac{\gamma_B}{T} \frac{D_{BB} \rho}{R} C_B m_B$ – коэффициент, родственник коэффициенту бародиффузии

(может быть непосредственно через него выражен); $\lambda_\gamma = \frac{L_{TA} \gamma_A + L_{TB} \gamma_B}{T}$. Но эти коэф-

фициенты, описывающие, по сути, новые явления, не являются совсем новыми, так как могут быть выражены через физические параметры, определенные выше. Таким образом, из шести коэффициентов переноса в бинарной системе, в том числе при протекании химических реакций, независимы только три – D_{BB}, λ_0 и D' . Этот факт в термодинамике [24] и макрокинетике [25] известен, но не всегда принимается во внимание. Используя условие положительной определенности матрицы феноменологических коэффициентов, найдем дополнительные ограничения на коэффициенты модели. Например,

$$k_V \geq 0; k_{ch} \geq 0; k_V k_{ch} - \mu^2 \geq 0;$$

$$\lambda_0 T \frac{D_{BB} \rho}{R} C_B m_B - \left(D' C_B C_A + \frac{h_B}{T^2} \frac{D_{BB} \rho}{R} C_B m_B \right)^2 \geq 0$$

и т.д.

В принципе, не представляет особого труда разрешить систему уравнений для коэффициентов (31) и в общем случае ($\zeta_1 \neq 1; \zeta_2 \neq 1$), но выкладки становятся более громоздкими. Найти связь между различными коэффициентами помогают обобщенные уравнения состояния.

Итак, модель двухкомпонентной среды содержит 11 уравнений: уравнение неразрывности (6), три уравнения движения (24), уравнение теплопроводности (23)

$$\rho C_\gamma \dot{T} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_T - [p^i + \gamma_T T] \nabla \cdot \mathbf{v} + \rho Q_\gamma \dot{C}_B; \quad (38)$$

уравнение баланса компонента B

$$\rho \dot{C}_B = -\nabla \cdot \mathbf{J}_B + v_B m_B \Phi, \quad (39)$$

два уравнения для составляющих давления и уравнение для скорости реакции

$$dp^e = \gamma_T dT - \xi d\gamma + (\gamma_B - \gamma_A) dC_B \quad (40)$$

и (29); два уравнения состояния (28) для химических потенциалов.

Этих уравнений достаточно для определения 11 неизвестных

$$\rho \text{ (или } \gamma); V_1, V_2, V_3; T; p^i; p^e; \Phi, C_B, g_A, g_B.$$

В принципе, в число неизвестных можно включить химическое сродство, для которого справедливо простое соотношение

$$A = -\sum_{k=1}^n v_k m_k g_k = (m_A g_A - m_B g_B). \quad (41)$$

Тогда система из 12 уравнений будет содержать 12 независимых физических и термодинамических параметров:

$$\gamma_T \text{ (или } \alpha_T); \gamma_A \text{ (или } \alpha_A); \gamma_B \text{ (или } \alpha_B); \xi; k_V; k_{ch}; \mu; D_{BB}; D'; \lambda_0; h_A; h_B.$$

В принципе, вместо парциальных энтальпий h_A, h_B в качестве независимых параметров можно выбрать парциальные энтропии компонентов s_A, s_B , $s = s_A C_A + s_B C_B$. В этом случае теплота химической реакции $Q_\gamma = h_B - h_A$ будет переменной величиной.

Заметим, что диагональные коэффициенты в уравнениях (29) равноправны. Эти коэффициенты могут зависеть от термодинамических переменных – в рассматриваемом случае от температуры, удельного объема (или плотности) и состава. Более того, известно, что коэффициент объемной вязкости зависит от температуры в соответствии с законом, подобным закону Аррениуса для скорости реакции (в модели термодинамики – константы k_{ch}). От температуры и состава зависят и коэффициенты переноса, коэффициенты теплового и концентрационного расширения. При построении аналитических решений подобными зависимостями, как правило, пренебрегают. Особая участь постигла химические реакции, сильная зависимость скоростей которых от параметров состояния принципиальна для многих приложений. Тем не менее может оказаться полезным иной подход к проблеме с целью расширения класса моделей, допускающих аналитические решения, в том числе точные. В связанных моделях с химическими превращениями, построенных с использованием термодинамики, сильная зависимость скоростей реакций от термодинамических параметров «определяется» теми перекрестными эффектами, которые учитываются. Поэтому, полагая, что $k_{ch} = \text{const}$ (хотя и «вычисленная» при температуре, давлении, характерных для изучаемого процесса), можем

отнестись к химическому сродству как к «нормальной» физической величине, зависящей от пространственных координат и времени, хотя и опосредованно (через химические потенциалы). Разумеется, учет температурных и иных зависимостей физических параметров вносит свои особенности. Все это требует специального исследования.

В настоящей работе анализ свойств предложенной модели двухкомпонентной среды ограничим простым примером.

Стационарная модель горения

Модель горения газа в системе координат, связанной с фронтом реакции, движущимся влево, которая следует из полученной общей системы уравнений, включает четыре уравнения:

$$m \frac{d\rho}{dx} = -\rho^2 \frac{dV}{dx}; \quad (42)$$

$$m \frac{dV}{dx} = -\frac{d}{dx}(p^i + p^e); \quad (43)$$

$$mC_\gamma \frac{dT}{dx} = -\frac{d\mathbf{J}_T}{dx} - [p^i + \gamma_T T] \frac{dV}{dx} + mQ_\gamma \frac{dC_B}{dx}; \quad (44)$$

$$m \frac{dC_B}{dx} = -\frac{d\mathbf{J}_B}{dx} + m_B \Phi, \quad (45)$$

где $m = (V_n + V)\rho = \text{const}$ – массовая скорость распространения реакционного фронта; V – компонента вектора скорости, отличная от нуля.

Остальные соотношения (28), (29), (37), (40) имеют вспомогательное значение. Учитывая связь между парциальными величинами и соотношение, следующее из (42),

$$\frac{d\gamma}{dx} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{d\rho}{dx} = \frac{1}{m} \frac{dV}{dx},$$

запишем вместо (28) и (40)

$$\begin{aligned} \frac{dp^e}{dx} &= \gamma_T \frac{dT}{dx} - \frac{\xi}{m} \frac{dV}{dx} + (\gamma_B - \gamma_A) \frac{dC_B}{dx}; \\ \frac{dg_A}{dx} &= -\frac{h_A - g_A}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\gamma_A}{m} \frac{dV}{dx} - r_A \frac{dC_B}{dx}; \\ \frac{dg_B}{dx} &= -\frac{h_B - g_B}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\gamma_B}{m} \frac{dV}{dx} + r_B \frac{dC_B}{dx}, \end{aligned} \quad (46)$$

где

$$r_A = \frac{RT}{m_A C_A} (g_{AA} - g_{AB}) = r_A(T, C_B); \quad r_B = \frac{RT}{m_B C_B} (g_{BB} - g_{BA}) = r_B(T, C_B).$$

Для идеальной смеси $g_{AA} = g_{BB} = 1; g_{AB} = g_{BA} = 0$ и

$$r_A = \frac{RT}{m_A(1 - C_B)}; \quad r_B = \frac{RT}{m_B C_B}.$$

В реагентах справедливы условия

$$T = T_0; C_B = 0; V = 0; \rho = \rho_0; p^i = 0; p^e = p_0. \quad (47)$$

В продуктах реакции

$$\frac{dT}{dx} = 0; \frac{dC_B}{dx} = 0. \quad (48)$$

Для вынужденного течения газа в порах, каналах, трещинах вместо (43), по-видимому, будет корректно «обобщение» закона Дарси в виде

$$\mathbf{v} = -k_f \nabla(p^i + p^e) \text{ или } V = -k_f \frac{d}{dx}(p^i + p^e). \quad (49)$$

Система уравнений частично интегрируется в общем виде.

Из (42) имеем

$$-\frac{m}{\rho} = -V + C_1.$$

Полагая, что в реагентах (т.е. в исходном веществе) $V = 0; \rho = \rho_0$, найдем постоянную интегрирования и соотношение

$$\rho = \frac{m}{V + \frac{m}{\rho_0}}. \quad (50)$$

Интегрируя уравнение (43) и принимая, что в реагентах $p^i = 0; p^e = p_0$, найдем

$$p^i + p^e = p_0 - mV. \quad (51)$$

Используя первое уравнение (46) и (42), (43), можно найти еще два полезных соотношения

$$p^i = - \left[\frac{m^2 - \xi}{m} V + \gamma_T (T - T_0) + (\gamma_B - \gamma_A) C_B \right]; \quad (52)$$

$$\frac{m^2 - \xi}{\rho} - \frac{m^2 - \xi}{\rho_0} = - \left[p^i + \gamma_T (T - T_0) + (\gamma_B - \gamma_A) C_B \right].$$

Следовательно, если известна температура T , концентрация продукта реакции C_B и скорость V , две составляющие давления и плотность могут быть легко вычислены.

Используя (29), находим уравнение для скорости V ,

$$\kappa_V \frac{dV}{dx} = \mu A - p^i = \mu A + \frac{m^2 - \xi}{m} V + \gamma_T (T - T_0) + (\gamma_B - \gamma_A) C_B. \quad (53)$$

Подставляя p_i, ϕ и потоки в уравнение теплопроводности и уравнение баланса компонента и учитывая найденные выше соотношения, найдем оставшиеся уравнения:

$$mC_\gamma \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_\infty \frac{dT}{dx} - \frac{\lambda_\gamma}{m} \frac{dV}{dx} + \rho TD'' \frac{dC_B}{dx} \right) - \left[\mu A - \kappa_V \frac{dV}{dx} + \gamma_T T \right] \frac{dV}{dx} + mQ_\gamma \frac{dC_B}{dx}; \quad (54)$$

$$m \frac{dC_B}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\rho D_{BB} \frac{dC_B}{dx} - \frac{D_\gamma}{m} \frac{dV}{dx} + C_B C_A D' \frac{dT}{dx} \right) + m_B \left(k_{ch} A - \mu \frac{dV}{dx} \right). \quad (55)$$

Эти уравнения должны рассматриваться совместно со вторым и третьим уравнениями (46). Условия остаются прежними.

Пусть $\lambda_\gamma = 0; \gamma_B = \gamma_A; D'' = 0; D' = 0; \mu = 0; \kappa_V = 0$. Следовательно, $p^i = 0$.

В этом случае от системы уравнений (50)–(52) останется

$$V = \frac{\gamma_T m}{\xi - m^2} (T - T_0);$$

$$m C_\gamma \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_\infty \frac{dT}{dx} \right) - \gamma_T T \frac{dV}{dx} + m Q_\gamma \frac{dC_B}{dx}; \quad (56)$$

$$m \frac{dC_B}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\rho D_{BB} \frac{dC_B}{dx} \right) + m_B k_{ch} A.$$

С учетом выражения для скорости уравнение теплопроводности преобразуется к виду

$$m C_\gamma \left(1 + \frac{\gamma_T^2}{\xi - m^2} \frac{T}{C_\gamma} \right) \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_\infty \frac{dT}{dx} \right) + m Q_\gamma \frac{dC_B}{dx}. \quad (57)$$

или

$$m C_\gamma \left(1 + \frac{\gamma_T^2}{\xi - m^2} \frac{T}{C_\gamma} \right) \frac{dT}{dx} = \frac{d}{dx} \left(\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dx} \right) + m_B Q_\gamma k_{ch} A,$$

где λ_{eff} – некоторый эффективный коэффициент теплопроводности,

$$\mathbf{J}_{T,\text{eff}} = -\lambda_\infty \frac{dT}{dx} - \rho D_{BB} Q_\gamma \frac{dC_B}{dx} = -\lambda_{\text{eff}} \frac{dT}{dx}.$$

Условие подобия полей температуры и концентраций (6), позволяющее свести задачу к анализу только одного уравнения, с учетом (50) записывается теперь так

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{C_\gamma \left(1 + \frac{\rho_0 \gamma_T (T - T_0)}{\xi - m^2} \right) \left(1 + \frac{\gamma_T^2}{\xi - m^2} \frac{T}{C_\gamma} \right)} = D_{BB}. \quad (58)$$

Будем считать, что это условие выполнено, по крайней мере, при температуре горения T_b . Тогда, интегрируя (56) с учетом условий в реагентах (53), устремляя x в область продуктов, где выполняется (54), и полагая, что реакция там полностью завершается ($C_{B,x \rightarrow \infty} = 1$), найдем

$$B \theta_b^2 + (2B\sigma - 1) \theta_b + 1 = 0,$$

$$\text{где } \theta_b = \frac{T_b - T_0}{T^* - T_0}; \quad \sigma = \frac{T_0}{T^* - T_0}; \quad B = \frac{\gamma_T^2 (T^* - T_0)}{2(m^2 - \xi) C_\gamma}; \quad T^* - T_0 = \frac{Q_\gamma}{C_\gamma}.$$

Как показано в [4], существует область параметров B , σ , где это уравнение имеет два положительных решения, имеющих смысл. Меньший корень, $\theta_b < 1$, соответствует

режиму горения. Большой корень, $\theta_b > 1$, высокоскоростному режиму превращения или детонации. Подробное решение подобной задачи для реакции в твердой фазе осуществлено в [5], где показано, что решений со скоростями, большими скорости звука, существует бесконечно много, что, действительно, позволяет говорить о детонации.

Существование таких решений не зависит от вида функции химического тепловыделения.

Заключение

Таким образом, использование термодинамики для построения определяющих соотношений позволяет строить замкнутые модели механики сплошной среды, в том числе для химически реагирующих систем. Наличие разных режимов превращения обеспечивается перекрестными явлениями между различными физико-химическими процессами.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ и администрации Томской области, грант № 05-03-9000.

Библиографический список

1. Князева, А.Г. Решение задачи термоупругости в форме бегущей волны и его приложение к анализу возможных режимов твердофазных превращений / А.Г. Князева // Прикладная механика и техническая физика, 2003. – Т. 44. №2. – С.14–26
2. Knyazeva, A.G. The stationary modes of the reaction front and their stability for solid media with regard to chemically induced internal stresses and strains / A.G. Knyazeva // Combustion of energetic materials. Selected papers of 5 Int. Symp. On Special Topics in Chemical Propulsion. Italy, June 2000. – Begel House, Inc., 2001. – P. 867–878
3. Князева, А.Г., Влияние реологических свойств среды на характеристики зажигания и горения / А.Г. Князева// Unsteady combustion and interior ballistics. Vol. 1, proceeding of Int. Workshop; Санкт Петербург: Изд-во Балтийского гос. тех. ун-та, 2001. – С. 30–40.
4. Тимохин, А.М. Режимы распространения фронта реакции в связанной термомеханической модели твердофазного горения / А.М. Тимохин, А.Г. Князева // Хим. Физика. – 1996. – Т. 15. – №10. – С. 1497 – 1514.
5. Князева, А.Г. Скорость волны твердофазного горения. Асимптотический анализ / А.Г. Князева // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т.7. – № 7. – С.30–40
6. Замашиков, В.В. О природе сверадиабатических температур в богатых углеводородных пламенах / В.В. Замашикови [и др] // Физ. гор. и взр. – 2004. – Т.40. – № 1. – С.38–41.
7. Babkin, V.S. Filtration combustion of gases. Present state of affairs and prospects / V.S. Babkin// Pure and Appl. Chem. – 1993. – Vol.65. – № 2. – P.335–344.
8. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович [и др]. – М.: Наука, 1980. – 478 С.
9. Зверев, И.Н. Газодинамика горения / И.Н. Зверев, Н.Н. Смирнов. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 307 С.
10. Kuo, K.K. Coupling between nonsteady burning and structural mechanics of solid propellant grains / K.K. Kuo, D.E. Kooker //Nonsteady burning and combustion stability of solid propellants / Progress in astronautics and aeronautics. Vol. 143, Chap. 13 / AIAA, Washington, DC,1992. – P. 465–517.

11. Лапин, Ю.В. Внутренние течения газовых смесей / Ю.В. Лапин, М.Х. Стрелец. – М.: Наука, 1989. – 368 С.
12. Князева, А.Г. Перекрестные эффекты в твердых средах с диффузией / А.Г. Князева // ПМТФ. – 2003. – Т. 44. № 3. – С.85–99
13. Князева, А.Г. О моделировании необратимых процессов в материалах с большим числом внутренних поверхностей / А.Г. Князева // Физическая мезомеханика. – 2003. – Т.6. – № 5. – С.11–27
14. Князева, А.Г. Диффузия и реология в локально-равновесной термодинамике/ А.Г. Князева //Математическое моделирование систем и процессов: сб. научн. тр.; под ред. П.В.Трусова. – Пермь: ПГТУ, 2005. – № 13. – С.45–60
15. Дьярмати, И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы / И. Дьярмати. – М.: Мир, 1964. – 456 С.
16. Михайлов, И.Г. Основы молекулярной акустики / И.Г. Михайлов, В.А. Соловьев, Ю.П. Сырников. – М.: Наука, 1964. – 516 С.
17. Путилов, К.А. Термодинамика / К.А. Путилов. – М.: Наука, 1971. – 375 С.
18. Ландау, Л.Д. Теория упругости / Л.Д. Ландау. – М.: Наука, 1987. – 248 С.
19. Седов, Л.И. Механика сплошной среды, в 2-х томах / Л.И. Седов. – М.: Наука, 1976. – Т. 1. – 536 С., Т. 2. – 584 С
20. Победря, Б.Е. Модели механики сплошной среды / Б.Е. Победря // МТТ. – 2000. – № 3. – С. 47 – 59
21. Корнеев, С.А. Термодинамические методы получения определяющих соотношений/ С.А. Корнеев //Математическое моделирование систем и процессов. – Перм. гос. тех.ун-т. – Пермь, 2005. № 13. – С. 61–79.
22. Терегулов, И.Г. Математическое моделирование необратимых многопараметрических процессов и определяющие соотношения для сплошных сред / И.Г. Терегулов // МТТ. – 2000. – № 2. – С. 69 – 85.
23. Пригожин, И. Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
24. Де Грот, М. Термодинамика необратимых процессов / М. Де Грот, П. Мазур. –М.: Мир, 1964. – 456 С.
25. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 С

Получено 17.08.2006