

ISBN 978-83-959742-0-5

Conference proceedings Transport Problems 2020

XII INTERNATIONAL
SCIENTIFIC
CONFERENCE

IX INTERNATIONAL
SYMPOSIUM OF YOUNG
RESEARCHERS

30.11-02.12 2020
Katowice - Silesia
(online)



Politechnika
Śląska



Wydział
Transportu
i Inżynierii
Lotniczej



UNDER THE HONORARY PATRONAGE OF MAYOR OF
KATOWICE CITY

AND RECTOR OF SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Silesian University of Technology
Faculty of Transport and Aviation Engineering

Transport Problems 2020

Proceedings

XII International Scientific Conference

IX International Symposium of Young Researchers

UNDER THE HONORARY PATRONAGE OF MAYOR OF KATOWICE CITY
AND RECTOR OF SILESIA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



Silesian University
of Technology

ISBN 978-83-959742-0-5

Transport Problems
International Scientific Journal

editor-in-chief
A. Sładkowski
editorial board

*H. Bąkowski, P. Czech, M. Cieśla, T. Haniszewski,
M. Juzek, W. Kamiński, P. Marzec, G. Wojnar*

*CONFERENCE
PROCEEDINGS*

*CONFERENCE
PROGRAM*

*CONFERENCE
PARTICIPANTS*

*CONFERENCE -
TABLE OF
PRESENTATIONS*

*CONFERENCE -
TABLE OF
CONTENTS*

*CONFERENCE -
AUTHORS LIST*

No.	Author, title	Pages	
		Begin	End
50	Viacheslav MATSIUK, Viktor MYRONENKO, Valerii SAMSONKIN, Andrii POZDNIAKOV <i>Conceptual model of multimodal Caspian-Black sea route of the New Silk road (via Ukraine and Poland)</i>	476	481
51	Gabrielius MEJERAS, Alfredas RIMKUS, Jonas MATIJOŠIUS <i>Investigation of the influence of hydrogen on the energy performance of a spark ignition engine using gasoline and bioethanol fuel mixtures</i>	482	491
52	Leszek MINDUR <i>Combined/intermodal transport – the latest trends in world</i>	492	505
53	Maciej MINDUR <i>The influence of the selected international organizations on the development of transport, in particular the transport in intermodal technology</i>	506	518
54	Beybit MYRZAKHMETOV, Aleksander SŁADKOWSKI, Rasulbek MUSABEKOV <i>Application of general principles of nonequilibrium thermodynamics for the analysis of highly dynamic combustion processes in transport</i>	519	527
55	Beybit MYRZAKHMETOV, Saltanat TOKTAMISSOVA, Aleksander SŁADKOWSKI <i>Method for computational modeling of jet pump operation modes for transport of productive uranium solutions</i>	528	538
56	Oleg NIKIFOROV, Eduard SAFRONOV, Kirill SAFRONOV, Sergey MOCHALIN <i>Improving urban development methods for the formation of urban transport sys-tem</i>	539	551
57	Tomasz OGNIK, Michał SOLIŃSKI, Michał SZCZYGIĘŁ, Krystyna MAŁEK, Wiktor MAĆKOWIAK, Damian HADRYŚ <i>Review of design solutions for bicycle assist drives</i>	552	560
58	Sergiu OLTEANU, Mihaela POPA, Eugen ROCA, Florin-Valentin RUSCĂ, Cristina OPREA <i>Cross-docking operations optimisation through discrete simulation</i>	561	570
59	Henry PENIKAS <i>“Road rules for banks” : traffic flow regulation implications for banking</i>	571	583
60	Jana PIERIEGUD, Maxim KOLOS <i>Long-term trends, strategies and forecasts for the development of rail container transport: a comparative analysis of Belarus and Poland</i>	584	591
61	Egor PLOTNIKOV, Aleksandr RAKHMANGULOV <i>Modeling China's dry ports cooperation in supply chains</i>	592	601

Ключевые слова: двигатель внутреннего сгорания, неустойчивость горения, детонация, процесс сгорания, осцилляции давления, диссоциация, неравновесная термодинамика

Beybit MYRZAKHMETOV*

Satbayev University, Institute of Metallurgy and Industrial Engineering
Satpaev 22a, 050013 Almaty, Kazakhstan

Aleksander ŚLADKOWSKI

Silesian University of Technology, Faculty of Transport and Aviation Engineering
Krasińskiego 8, 40-019 Katowice, Poland

Rasulbek MUSABEKOV

Almaty University of Power Engineering and Telecommunications named after Gumarbek Daukeev
Baytursynuli 126/1, 050013 Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author. E-mail: myrzakhmetov_ba@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩИХ ПРИНЦИПОВ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ АНАЛИЗА ВЫСОКОДИНАМИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ СГОРАНИЯ В ТРАНСПОРТНЫХ ДВС

Аннотация. Обосновывается возможность применения общих принципов неравновесной термодинамики для анализа высокочастотных процессов сгорания на нехарактерных режимах работы транспортных ДВС. Предложены уравнения для оценки интенсивности протекания прямых и обратных реакций в процессе сгорания для анализа внутрицилиндровых процессов в ДВС.

APPLICATION OF GENERAL PRINCIPLES OF NONEQUILIBRIUM THERMODYNAMICS FOR THE ANALYSIS OF HIGHLY DYNAMIC COMBUSTION PROCESSES IN TRANSPORT

Summary. The possibility of using the general principles of nonequilibrium thermodynamics for the analysis of highly dynamic combustion processes in uncharacteristic modes of operation of transport ICEs is substantiated. Equations are proposed for assessing the intensity of the flow of forward and reverse reactions in the combustion process for the analysis of intra-cylinder processes in an internal combustion engine.

1. ВВЕДЕНИЕ

Многочисленными исследованиями процессов горения в тепловых двигателях [1 - 4 и др.] установлено, что в колеблющихся потоках (в литературе это явление часто называют также вибрационным, или пульсационным горением, неустойчивостью горения, термическим возбуждением звука, термоакустическими колебаниями) происходит существенное ускорение различных теплообменных процессов, улучшение полноты сгорания топлива по сравнению с равномерным, устойчивым режимом горения. Одновременно с этим происходит существенное увеличение теплонапряженности огневых поверхностей, что может привести к последующему их разрушению.

В настоящее время отсутствуют достоверные методики, позволяющие проводить расчеты границ неустойчивости горения, определять частоты и амплитуды автоколебаний газа в силовых установках. Знание механизма возникновения неустойчивости позволило бы использовать некоторые преимущества такого процесса горения в энергетических установках и организовать рабочий процесс таким образом, чтобы максимально использовать ее положительные свойства без серьезных последствий для надежности камеры сгорания.

Процессы сгорания в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) также весьма сложны, быстротечны, с резкими изменениями всех термодинамических параметров в совокупности с налагаемыми различного рода переносными явлениями. Наиболее ярко это проявляется на детонационных режимах работы, при которых также проявляются признаки вибрационного горения. Существуют ряд методик анализа процесса сгорания в ДВС, основанные на результатах анализа индикаторных диаграмм давления в цилиндре, полученных экспериментальным путем, как наиболее достоверных [5 - 7]. Как показали результаты исследований [8, 9], точность измерения давления в цилиндре ДВС зависит как от конструктивных особенностей датчика и измерительно-регистрирующей аппаратуры, так и места его установки относительно огневой поверхности камеры сгорания.

Однако даже сведение к минимуму влияния этих факторов не всегда позволяет с достаточной для анализа точностью получить достоверные индикаторные диаграммы. Особо это проявляется на детонационных или неустановившихся режимах их работы, для которых в этот период характерны сильные флуктуации параметров горючей смеси и продуктов сгорания. При этом существенно возрастает неравномерность давлений как по объему камеры сгорания, так и на ограничивающих его стенках огневых поверхностей.

Аналогичная картина наблюдается и в некоторых дизельных ДВС в высокогорных условиях эксплуатации. Так, для быстроходного дизельного двигателя 6Ч15/15 повышение динамики цикла в высокогорных условиях приводит к появлению на осциллограммах высокочастотных колебаний давления, характерных для детонационного сгорания [9]. Даже несколько датчиков, установленных в одной камере сгорания, регистрируют существенно отличные осциллограммы давлений с разной амплитудой колебаний. В этих условиях достоверность методик анализа процесса сгорания, основанных на усредненное по объему камеры сгорания значения давления и температуры, резко снижается.

На рис. 1 показана одна из характерных индикаторных диаграмм, полученных при работе двигателя в реальных условиях высокогорья на высоте 3340 м над уровнем моря [9]. Индексирование процесса сгорания в камерах двигателя осуществлялась пьезокварцевыми датчиками давления Т-6000 с собственной частотой 80,0 кГц и сопротивлением изоляции $6 \cdot 10^{23}$ Ом, что исключало утечки заряда. Установка датчиков в камере сгорания исключало наличие канала между ними, что могло вносить дополнительные помехи от наложения волн давления в канале. Регистрация осциллограмм производилась с экрана электронного осциллографа С-8-14 с функцией запоминания.

Как показали исследования, снижение коэффициента избытка воздуха $-\alpha$ в высокогорье приводит к существенному увеличению периода задержки воспламенения топлива $-\tau_i$ и начало воспламенения смещается за верхнюю мертвую точку (ВМТ). К началу воспламенения практически все цикловое топливо находится в цилиндре (впрыск топлива завершен).

Увеличение τ_i приводит к существенному повышению параметров, характеризующих динамику цикла сгорания: скорости нарастания давления - $dp/d\varphi$ и степени повышения давления - λ . Это можно объяснить тем, что в результате длительной тепловой подготовки топлива, впрыснутого за время τ_i , образуются мощные очаги воспламенения смеси, приводящие к возникновению больших скоростей реакции горения с интенсивным выделением теплоты. Это приводит к взрывному характеру начала процесса сгорания со значительными флуктуациями давления в камере сгорания. Причем, наиболее интенсивные колебания давления имеют в начале хода расширения на линии сгорания. Наибольшая амплитуда зарегистрированных колебаний давления наблюдается на режимах нагрузочной характеристики и достигает 6,6 МПа, а ее частота зависит от величины нагрузки и находится в пределах от 4,6-7,4 кГц.

Повышение динамики цикла сгорания топлива в высокогорных условиях сопровождается повышением теплонапряженности деталей камеры сгорания, что можно также объяснить интенсификацией теплообмена в результате разрушения пограничного слоя высокоскоростными волнами давления газа.

Результатом такого высокодинамичного процесса сгорания стало эрозионное разрушение огневых поверхностей головки цилиндров и поршней (см. фото на рисунке 2), что связано с существенным ростом их теплонапряженности. Однако при определенной интенсивности колебаний давления в этих условиях наблюдается улучшение массообменных процессов и полноты сгорания топлива по сравнению с равномерным, устойчивым режимом горения, что несколько компенсировало ожидаемое падение мощности двигателя на этой высоте и составило 6% на номинальном режиме вместо ожидаемых 20-25%, полученных по результатам испытаний дизельных двигателей других типов, для которых такие флуктуации давления нехарактерны.

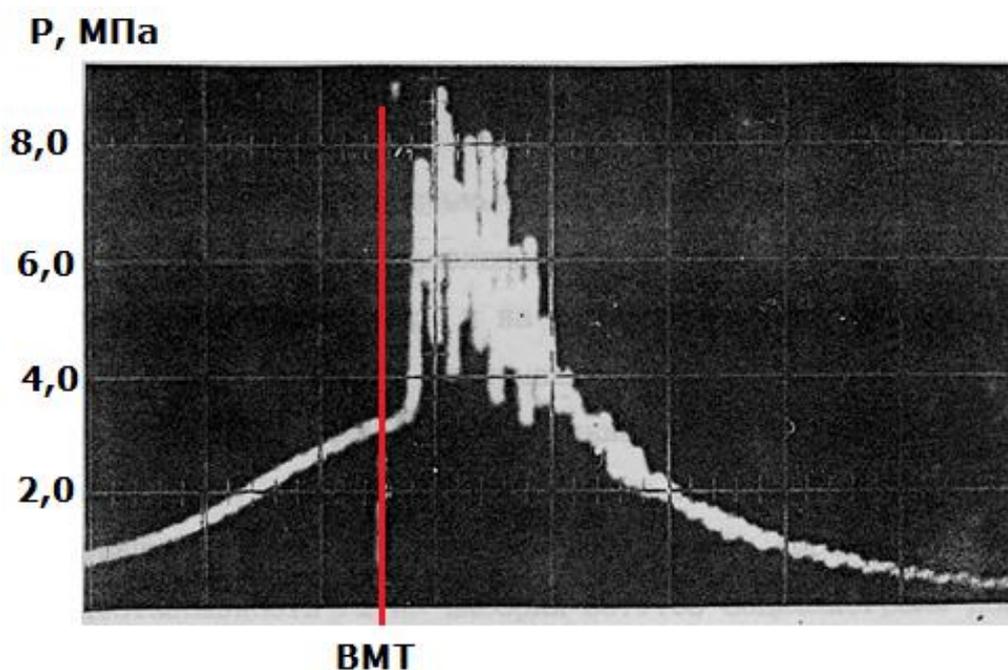


Рис. 1. Характерная осциллограмма давления газов в цилиндрах двигателя 6Ч15/15 при работе в реальных высокогорных условиях на высоте $H = 3340$ м над уровнем моря

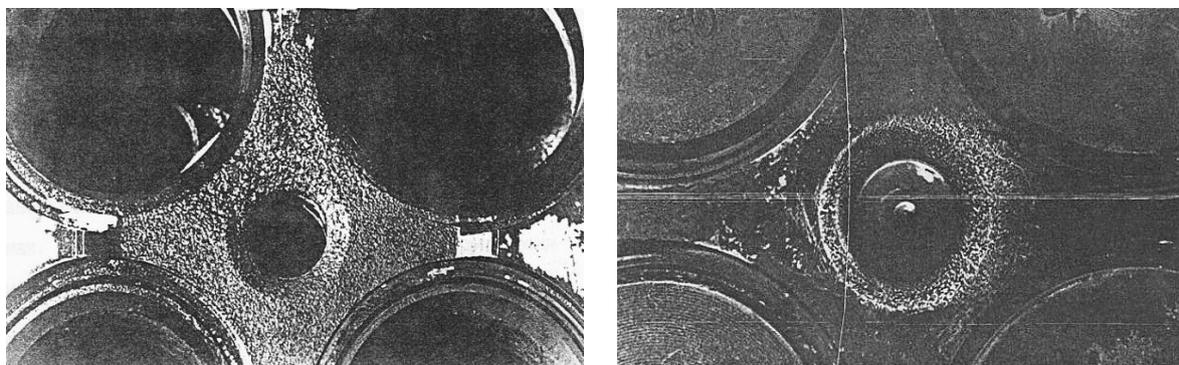


Рис. 2. Характер эрозионных разрушений огневых поверхностей головки цилиндра двигателя 6Ч15/15 при работе в высокогорных условиях на высоте $H = 3340$ м над уровнем моря

Попытки усреднения осцилляций давления на таких диаграммах и отнесения их условно ко всему объему КС не позволяют добиться достоверности реальной картины внутрицилиндровых процессов и объективности анализа. К тому же простое усреднение может привести к потере ценной информации, характеризующей сам химизм процесса сгорания, который и приводит к осцилляции параметров горения.

Имеются различные точки зрения на природу возникновения осцилляций давления в цилиндрах ДВС в период сгорания.

Самое простое - это возникновение ударных волн от очагов воспламенения, их отражение от огневых поверхностей камеры сгорания и последующее наложение их друг на друга и т.п. [5, 10]. В этих условиях качество сгорания, его скорость и полнота определяются множеством факторов - как химических, так и физических. Роль каждой из них является преобладающей на определенной стадии. При определенных условиях возможен и их синергизм.

Известно, что химические реакции, в отличие от векторных переносных явлений, протекают как в прямом, так и в обратном направлениях, с течением времени, стремятся к равновесию - прямые и обратные реакции взаимно компенсируются. Обычно для углеводородных топлив равновесие смещено в сторону продуктов сгорания и, если рассматривать камеру сгорания ДВС как макроскопическую систему, то обратными реакциями можно пренебречь - диссоциация продуктов сгорания в них не превышает 1-1,5%.

Однако при сильных флуктуациях термодинамических параметров в системе (например, при квазидетонационном сгорании), когда в локальных зонах наблюдаются значительные колебания давления (P) и температуры (T), минимум обратимости реакции может достигать существенных величин, пренебречь которыми становится уже нельзя.

По своей динамической природе практически все химические реакции нелинейны. Система нелинейных кинетических управлений химических процессов составляется путем применения эмпирического закона - закона действующих масс и, по своей природе, являясь переносным, должен подчиняться основным признакам 2-го начала термодинамики. Поэтому целесообразно рассматривать более общую нелинейную форму кинетической закономерности, используя методы неравновесной термодинамики как наиболее объективной и общей для анализа динамических процессов переноса [11].

Возможно, что наблюдаемые в ДВС при определенных условиях флуктуации давления в цилиндрах связаны не только с динамическими явлениями в классическом понимании, но и с химизмом процесса сгорания. Подобные процессы сгорания наблюдаются и в ракетных двигателях. Процесс самовозбуждения акустических колебаний газа, когда ему сообщается теплота, выделяемая при горении известен с работ Хиггинса, Рэля, Рийке, Зондхаусса. В литературе это явление называют вибрационным, или пульсационным горением, неустойчивостью горения, термическим возбуждением звука, термоакустическими колебаниями и др. [1 - 4]. В настоящее время отсутствуют достоверные методики, которые позволяли бы проводить расчеты границ неустойчивости, частот и амплитуд автоколебаний газа в конкретных типовых установках с тепловыми источниками и построить ее обобщенную теоретическую модель.

2. МЕТОДИКА АНАЛИЗА КВАЗИДЕТОНАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СГОРАНИЯ В ДВИГАТЕЛЕ

Для анализа подобных высокодинамичных процессов сгорания в ДВС нами проведена попытка применения общих принципов неравновесной термодинамики в условиях неравновесного химического сгорания, с помощью которой возможно получение нелинейных динамических уравнений, описывающих, в частности, кинетику обратимых химических реакций во всей временной области процесса.

При этом, общие принципы неравновесной термодинамики базировались на трех основных допущениях [11, 12]:

- в неравновесной системе могут быть области, находящиеся в равновесном состоянии (теорема о локальном равновесии);
- в стационарном состоянии скорость производства энтропии s минимальна (теорема о максимуме скорости возникновения энтропии);
- в уравнениях термодинамических процессов имеются определенные коэффициенты, между которыми существует четко выраженная взаимосвязь (принцип взаимности Онзагера).

Важной проблемой термодинамики необратимых процессов является вычисление энтропии неравновесных состояний, точнее ds для областей, удаленных от равновесия. Принимая во внимание аддитивность энтропии, её изменение можно представить в виде суммы двух членов:

$$ds = d_e s + d_i s, \quad (1)$$

где $d_e s$ - поток энтропии за счет взаимодействия с окружающей средой;

$d_i s$ - поток энтропии за счет взаимодействия и изменений внутри самой системы.

Гипотеза о локальном равновесии, а также свойства аддитивности энтропии допускают, что модели неравновесного химического процесса справедливы не только для макросистем, но и к бесконечно малым частям системы большим по сравнению с межмолекулярным расстоянием, [11].

По сравнению с линейной неравновесной термодинамикой, особое место в случае нелинейной неравновесной термодинамики занимают флуктуации в системе. Если в равновесной и линейной термодинамике флуктуации не играют заметной роли и не принимаются во внимание, то в сильно неравновесных системах они являются первопричиной или источником неустойчивости системы [12].

Для оценки обратимости реакций окисления и диссоциации продуктов горения в ДВС допустим, что рабочая смесь гомогенна. Рассмотрим диссоциацию одного из основных компонентов продуктов сгорания - двуокиси углерода CO_2 в локальной зоне камеры сгорания.

Пусть в некоторый момент образовалось $N_{co_2}^0$ молей CO_2 .

Определим равновесную степень диссоциации α - долю распавшихся молекул CO_2 (обратная реакция), рассматривая параметры давления P и температуры T в камере сгорания в функции от времени τ , т.е. при $P = f(\tau)$ и $T = \varphi(\tau)$.

При достижении равновесия по реакции:



в смеси останется $N_{co_2} = (1 - \alpha)N_{co_2}^0$ молей CO_2 .

При этом образуются

$N_{co} + \alpha N_{co_2}^0$ и $N_{o_2} = (\frac{\alpha}{2})N_{co_2}^0$ молей, соответственно, CO и O_2 .

Суммарное число молей будет:

$$N_{\Sigma} = N_{CO_2} + N_{CO} + N_{O_2} . \quad (4)$$

Молярные доли компонентов в смеси составляет:

$$X_{co_2} = \frac{N_{co_2}}{N_{co_2}^0} = \frac{1-\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}; X_{co} = \frac{N_{co}}{N_{co_2}^0} = \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}; X_{o_2} = \frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2})} .$$

По закону действующих масс:

$$\frac{X_{co_2}}{X_{co} \cdot X_{o_2}^{\frac{1}{2}}} = K_p \cdot P^{\frac{1}{2}} . \quad (5)$$

где K_p - константа равновесия данной реакции, зависящая от T ; P - давление в рассматриваемой локальной зоне.

Подставляя соответствующие значения молярных долей компонентов и преобразуя это уравнение получим:

$$\alpha^3(K_p^2 \cdot P - 1) + 3\alpha - 2 = 0. \quad (6)$$

Константы равновесия для данной реакции в зависимости от температуры известны. Тогда, задаваясь необходимыми давлениями в локальных зонах и в целом по камере сгорания, можно определить степень распавшихся молекул α в конкретных условиях. Иными словами, оценим ожидаемый уровень обратной реакции. Результаты расчета приведены в таблице 1.

Результаты расчетно-экспериментальных исследований подтверждают, что при не очень высоких температурах (до 2000-2500К) степень диссоциации продуктов сгорания незначительна и составляет порядка 1-2%. Такие условия характерны для двигателей с нормальной организацией рабочего процесса (бездетонационное сгорание), когда для расчета принимаются средние по объему камеры сгорания давления (P) и температуры (T), и реакции протекают практически в одном направлении. При квазидетонационном или высокочастотном сгорании, когда в локальных зонах наблюдаются значительные колебания P и T (максимальные значения давления в локальных зонах превышают 10 МПа, а температуры достигают 3000...3500К), минимум обратимости реакции может существенно возрасти.

Табл. 1

Уровень диссоциации молекул в зависимости от термодинамических параметров в камере сгорания

№	Давление, МПа	Температура, К	K_p	α
1	10,0	2000	73,0	0,008
1a	6,5	2000	73,0	0,011
2	10,0	2500	26,2	0,021
2a	6,5	2500	26,2	0,024
3	10,0	3000	2,92	0,087
3a	6,5	3000	2,92	0,01
4	10,0	3500	0,621	0,225
4a	6,5	3500	0,621	0,255

*Индекс «а» - усредненные по камере сгорания параметры

Почему минимум обратимости реакции в этих условиях может возрасти?

Во-первых, в реальных условиях в локальных зонах имеет место наличие посторонних газов, не участвующих в рассматриваемой реакции.

Во-вторых, может иметь место диссоциация или обратные реакции других компонентов, таких как H_2O , H_2 и т.д.

В-третьих, экспериментально полученные значения давлений при индицировании ДВС, являются относительно средними значениями, так как размеры приемной мембраны датчика значительно больше, по сравнению с химической толщиной фронта пламени (толщина для обычных условий горения составляет 0,01...1 мм). В условиях камеры сгорания она еще меньше.

В-четвертых, с точки зрения нелинейности неравновесного процесса, с учетом еще и значительных флуктуаций кинетических параметров химического процесса, отличий в концентрации исходных компонентов и продуктов сгорания в локальных зонах, глубина прямых и обратных реакций повышается, возможно, достигая предельных значений.

Определим степень диссоциации CO_2 при наличии посторонних газов, не участвующих в вышеприведенной реакции.

Пусть в исходную смесь к $N_{CO_2}^0$ молей CO_2 добавлено $N_{N_2}^0$ молей N_2 . Тогда суммарное число молей после частичной диссоциации CO_2 :

$$N_{\Sigma} = N_{CO_2} + N_{CO} + N_{O_2} + N_{N_2}^0 = (1 + \frac{\alpha}{2} + \beta) N_{CO_2}, \quad (7)$$

где $\beta = \frac{N_{N_2}^0}{N_{CO_2}^0}$.

Молярные доли компонентов составляют:

$$X_{CO_2} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\frac{\alpha}{2}+\beta)}; X_{CO} = \frac{\alpha}{(1+\frac{\alpha}{2}+\beta)}; X_{O_2} = \frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2}+\beta)}.$$

Подставляя в уравнение (5), получим:

$$\frac{2(1-\alpha)^2(1+\frac{\alpha}{2}+\beta)}{\alpha^3} = K_p \cdot P, \quad (8)$$

где P - общее давление смеси (с учетом парциального давления азота).

Из уравнения (8) следует, что с ростом содержания азота в смеси (с ростом β), при неизменном значении давления – P , степень диссоциации CO_2 увеличивается. Равноценный результат получается и из уравнения (5), если под P понимать не общее давление в смеси, а только суммарное давление компонентов CO_2 , O_2 , CO .

В целом, учитывая, что в продуктах сгорания могут одновременно присутствовать CO_2 , CO , H_2O , H_2 , NO , N_2 и др. общий расчет химической реакции весьма сложен. С точки зрения кинетического подхода этот вопрос практически неразрешим - одних кинетических уравнений и знания кинетических констант для этого недостаточно.

С точки зрения термодинамического подхода к химическим реакциям кроме скоростей потоков имеется и понятие «термодинамической силы», т.е. причины, вызывающей потоки [9]. Обычно для химических реакций такими силами (как показал де Донде - «химическая сила») является химическое сродство, определяющее направление протекания химической реакции, также, как и градиент температуры определяет направление теплового потока. В химических реакциях сродство пропорционально константе равновесия и зависит от концентрации исходных и конечных компонентов реакции.

Известное соотношение Больцмана $S = k \cdot \ln W$ о монотонном росте энтропии S для замкнутой системы, связывающее термодинамическую вероятность системы W с распределением концентрации частиц (где k – постоянная Больцмана), характеризует общую тенденцию системы к равновесию в целом [14].

Для системы, в которых происходят сильные флуктуации (например, при детонационном сгорании) возможны и флуктуации энтропии, хотя в целом для системы соотношение Больцмана остается справедливым.

Нами получено выражение энтропии для системы, состоящей из n подсистем и в которой возможны сильные флуктуации, в виде:

$$S(W) = \frac{k}{(n-2)!} \ln W_i + \sum_2^{n-2} \frac{k_n W_i^{n-2}}{(n-2)!}, \quad (9)$$

где по условию аддитивности энтропии:

$$S(W) = S_1(W_1) + \dots + S_n(W_n) = \sum_1^n S_i(W_i) \quad (10)$$

и по условию мультипликативности термодинамической вероятности:

$$W = W_1 \dots W_2 \dots W_n = \prod_1^n W_i. \quad (11)$$

Здесь необходимо отметить, что значения $n \geq 2$, т.е. система состоит как минимум из двух подсистем и то, что в комбинаторике принято считать $0! = 1$ (при $n = 2$ получим уравнение Больцмана).

Второе слагаемое в уравнении (9) обращается в ноль из-за отсутствия связи между вероятными параметрами W_i . Логично предположить, что если была бы установлена связь между параметрами W_i , то вторая составляющая характеризовала бы флуктуацию системы, а первая - эволюцию системы в целом.

Проведя аналогию, и учитывая условную связь термодинамической вероятности системы с концентрацией молекул $C_i^{v_i}$; $C_p^{v_p}$; $C_n^{v_n}$ в ней, получим уравнение изменения энтропии за счет процессов внутри самой системы в виде:

$$S_k = k \cdot \ln(C_i^{v_i} \cdot \dots \cdot C_p^{v_p} \cdot \dots \cdot C_n^{v_n}). \quad (12)$$

Здесь $W_i = (C_i^{v_i} \cdot \dots \cdot C_p^{v_p} \cdot \dots \cdot C_n^{v_n})$ ($v_i < 0$ при $i < p$; $v_i > 0$ при $p < i$).

Учитывая, что химический потенциал за счет процессов внутри самой системы:

$$\mu_i = -T \left(\frac{dS}{dc_i} \right)_{T, c \neq c_i} \quad (13)$$

а также уравнение Гиббса:

$$dS = -\frac{1}{T} (\mu_i dc_i + \dots + \mu_n dc_n) \quad (14)$$

получим выражение для химического потенциала в явно интегральном виде:

$$\mu_i = \frac{RTv_i}{c_i}. \quad (15)$$

Разделив систему на подсистемы с прямыми и обратимыми реакциями ($ds = ds_I + ds_{II}$) и введя обозначения:

$$\mu_I = - \sum_{i=1}^p v_i \mu_i \quad \text{— для компонентов, вступающих в прямую реакцию;}$$

$$\mu_{II} = \sum_{m=p+1}^n v_m \mu_m \quad \text{— для компонентов обратимых реакций,}$$

получим в соответствии с законом действующих масс скорость реакций в виде:

$$J = W^0 \left[\exp \left(\frac{\mu_I - \mu_I^0}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\mu_{II} - \mu_{II}^0}{RT} \right) \right], \quad (16)$$

где W^0 - равновесная скорость реакций в одном направлении;

μ_I^0, μ_{II}^0 - равновесные значения химических потенциалов;

R - универсальная газовая постоянная.

Разность $\mu_I - \mu_{II} = A$ и есть химическое сродство.

Тогда окончательно получим:

$$J = W^0 \left[\exp \left(\frac{A}{RT} \right) - 1 \right] \cdot \exp \left(\frac{\mu_{II} - \mu_{II}^0}{RT} \right). \quad (17)$$

Данное уравнение, по нашему мнению, позволяет оценить интенсивность протекания прямых и обратных реакций, если известно значение химического сродства этих процессов.

В работе [11] произведена оценка влияния флуктуаций на приращение энтропии, обусловленного изменениями внутри системы, характеризуемой степенями полноты реакции. И там же отмечается, что вместо степени полноты в качестве параметров, испытывающих флуктуации, можно было бы принять местную температуру, местное давление и т. д.

Мы рассмотрим систему, характеризуемую отклонением местного давления p_m от его среднего значения p_e на α_m .

Изменение энтропии, обусловленное флуктуацией α , будет равно

$$\Delta_i S = \int_{p_e}^p d_i S = \int_{p_e}^p \frac{A}{T} dp. \quad (18)$$

Величина химического сродства A может быть разложена в ряд Тейлора и поскольку $A(p_e) = 0$, то, учитывая только линейный член в разложении по $p - p_e$, получаем

$$A = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_e \cdot (p - p_e),$$

и уравнение (18) приобретает вид

$$\Delta_i S = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_e \cdot \frac{\alpha^2}{T}, \quad (19)$$

здесь коэффициент $\frac{1}{2}$ появляется в результате интегрирования уравнения (18).

Следует заметить, что величина $\Delta_i S$ всегда отрицательна. В противном случае, если бы $\Delta_i S$ было положительно, то изменение (флуктуация) $p_e \rightarrow p_m$ было бы самопроизвольным (необратимым). Мы полагаем, что отклонения давления на индикаторной диаграмме происходят от его среднего значения. Для одновременных флуктуаций ($m = 1, \dots, n$) аналогично [11] получаем

$$\Delta_i S = \frac{1}{2T} \sum_{mm'} \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_e \cdot \alpha_{m'} \cdot \alpha_m < 0. \quad (20)$$

Уравнение (20) имеет самый общий характер и показывает, что приращение энтропии зависит от природы параметров, подверженных флуктуации. А явления флуктуаций, в свою

очередь, сопровождаются уменьшением средней величины энтропии и соответствующими изменениями химизма и динамики горения в камере сгорания дизеля.

3. ВЫВОДЫ

Используемые в настоящее время классические методы анализа процесса сгорания в двигателях с применением положений равновесной и линейной термодинамики не учитывают флуктуации термодинамических параметров, считая, что они не играют заметной роли.

Однако, сильные флуктуации этих параметров в процессе сгорания могут быть связаны не только с газодинамическими явлениями в классическом понимании, но и с химизмом его течения, что может стать одной из причин неустойчивости системы. Поэтому анализ процесса сгорания в цилиндрах двигателей с применением принципов неравновесной термодинамики может не только повысить его достоверность, но и оценить роль этих флуктуаций на химизм и динамику горения.

Литература

1. Крокко, Л. & Чжень Сирь-и. *Теория неустойчивости и горения в жидкостных ракетных двигателях*. Москва: Иностранная литература. 1958. 308 с.
2. Харье, Д.Т. & Рирдон, Ф.Г. *Неустойчивость горения*. Москва: Мир. 1975. 424 с.
3. Ларионов, В.М. *Механизмы и условия возбуждения автоколебаний газа в установках с горением*. Дисс. докт. техн. наук. Казань. 2004. 420 с.
4. Сгоссо, L. & Harrje, D.T. & Reardon, F.H. Transverse combustion instability in liquid-propellant rocket motors. *J. Amer. Roc. Soc.* 1962. Vol. 32. No. 3. P. 366-373.
5. Вибе, И.И. *Новое о рабочем цикле двигателей*. Москва: Машгиз. 1962. 271 с.
6. Дьяченко, Н.Х. и др. *Теория двигателей внутреннего сгорания*. Ленинград: Машиностроение. 1974. 551с.
7. Петриченко, Р.М. & Петриченко, С.Р. *Физические основы внутрицилиндровых процессов в двигателях внутреннего сгорания*. Ленинград: Изд-во Ленинградского университета, 1983. 242 с.
8. Тиман, В. *Метод точного измерения давления в цилиндре двигателя внутреннего сгорания*. Часть 1. МТЗ. 1989.
9. Мырзахметов, Б.А. *Повышение эксплуатационно-технических характеристик транспортного дизеля в высокогорных условиях*. Дисс. канд. техн. наук. Алматы. 1994. 190 с.
10. Болдырев, И.В. & Смирнова, Т.Н. Закон тепловыделения и показатели динамики цикла многотопливного форсированного дизеля. *Двигателестроение*. 1981. No. 4. P. 13-16.
11. Пригожин, Н. *Введение в термодинамику необратимых процессов*. Москва: Иностранная литература. 1960.
12. Пригожин, Н. *От существующего к возникающему*. Москва: Наука. 1986.
13. де Донде, Т. & ван Риссельберг, П. *Термодинамическая теория сродства (книга принципов)*. Металлургия. 1984. Available at: <http://lib.mexmat.ru/books/8776>.
14. *Справочник химика 21. Серия –Химия и химическая технология*. Available at: <http://chem21.info/info/386024>.