

О СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ В ПОТОКЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ ГАЗОВ

© 2010 г. А. А. Ширяева

Центральный аэродинамический институт им. проф. Н.Е. Жуковского, Жуковский, Московская обл.

E-mail: anette_dc@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2009

Описана попытка получить в расчете равновесное состояние реагирующей смеси идеальных газов, используя численные методы, аналогичные тем, что применяются при моделировании течений реагирующего газа. Показано, что вместо классического химического равновесия может быть получено “динамическое” стационарное состояние, при котором скорости индивидуальных реакций не обращаются в нуль. Исследуется возможность достижения такого состояния в природе. Предложены способы, гарантирующие получение классического химического равновесия. Анализ, проведенный в данной статье, может быть полезен как для специалистов в области численного моделирования реагирующих течений газа, так и для студентов и преподавателей в областях, связанных с физической химией.

1. ВВЕДЕНИЕ

Классическое понятие химического равновесия смеси [1] определяется условием равенства нулю полных скоростей всех индивидуальных химических реакций. Для получения равновесного состава в настоящее время обычно пользуются справочниками (например, JANAF-98 или [2]) или специальными пакетами программ – например, FACTSAGE, ИВТАН-ТЕРМО и др.). Однако во многих практических задачах, например, при расчете реагирующего течения в камере сгорания двигателя летательного аппарата, равновесие возникает как предел нестационарного процесса развития реагирующей системы. Для описания такого нестационарного процесса используются иные уравнения и численные методы, чем в стандартных способах определения равновесного состава реагирующей смеси. Так, для моделирования течения в камере сгорания прямоточного воздушно-реактивного двигателя может использоваться численное решение осредненной по времени системы уравнений Навье–Стокса для смеси газов, замкнутой моделью турбулентности и усеченной моделью химической кинетики [3]. При этом чаще всего применяются конечно-объемные численные схемы 2-го порядка аппроксимации (см., например, [4]).

В настоящей работе была сделана попытка получить равновесное состояние, используя методы, аналогичные тем, что применяются при расчете течений реагирующего газа. Оказалось, что в расчетах нередко получается специфическое стационарное состояние реагирующей смеси, которое отличается от классического химического равновесия. В этом состоянии состав и другие характеристики реагирующей смеси уже не изме-

няются, но скорости некоторых реакций не равны нулю. Настоящая работа посвящена анализу данного стационарного состояния смеси (оно будет именоваться “динамическим” равновесием). В частности, возникает вопрос о реальности “динамического” равновесия. Если оно реально, то равновесное состояние системы не единственно.

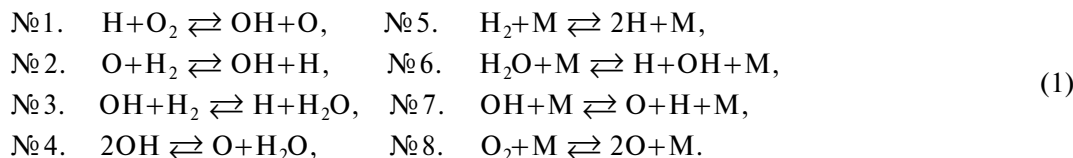
Проблема единственности равновесного состояния реагирующей смеси не является тривиальной. Известно, например, что равновесное состояние может не быть единственным в открытых системах, обменивающихся веществом с окружающей средой [5], а также в неидеальных закрытых системах, когда силы взаимодействия между молекулами одного типа отличаются от сил взаимодействия между молекулами разных типов [6]. Для смесей идеальных газов, которые удовлетворяют закону Дальтона, единственность равновесия доказана лишь для частных случаев. Так, в классической работе Зельдовича [7] дано доказательство для изохорно-изотермических процессов. Совсем недавно была опубликована работа [8], в которой аналогичные доказательства даны для некоторых других случаев, включая изобарно-изотермические процессы. Из проведенных ранее расчетов автору настоящей работы известно, что “динамическое равновесие” можно получить, даже используя стандартные пакеты программ, предназначенные для получения классического химического равновесия. Поэтому в настоящей работе проводится детальный анализ данной проблемы.

Будут установлены причины возникновения “динамического” равновесия. Также будут предложены способы, гарантирующие получение

классического равновесия в численных расчетах методом установления.

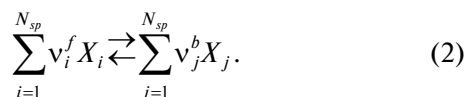
В качестве примера рассматривается горение водорода в воздухе. Для его описания использует-

ся простая, сильно усеченная кинетическая схема Моретти [9], включающая 8 реакций между 6 активными компонентами — H, O, OH, H_2O, O_2, N_2 при наличии инертного азота N_2 :



2. СИСТЕМА УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАБОРА НЕЗАВИСИМЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим произвольную элементарную реакцию, описываемую уравнением



Скорость такой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций: $W = W^f - W^b$, где

$$W^{f,b} = K^{f,b} \prod_{k=1}^{N_{sp}} N_k^{\nu_k^{f,b}} = K^{f,b} \rho^{n^{f,b}} \prod_{k=1}^{N_{sp}} \gamma_k^{\nu_k^{f,b}}. \quad (3)$$

Здесь индексы “ f ”, “ b ” обозначают соответственно прямую и обратную реакции, N_{sp} — количество компонент смеси, N_k — число молей частиц k -й компоненты в единице объема, ρ — плотность, $n^{f,b} = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \nu_k^{f,b}$ — порядок реакции, $\gamma_k = Y_k/m_k$ — размерная молярно-массовая концентрация k -го вещества, Y_k — массовая доля этого вещества, m_k — его молекулярный вес. “Константы” скорости реакции $K^{f,b}$ являются функциями только от температуры T и аппроксимируются в модели Моретти [9] следующими зависимостями:

$$\begin{aligned} K^f(T) &= z_0^f \left(\frac{T}{T_0} \right)^{r^f} \exp\left(-E^f \frac{T_0}{T}\right), \\ K^b(T) &= z_0^b \left(\frac{T}{T_0} \right)^{r^b} \exp\left(-E^b \frac{T_0}{T}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

где $z_0^{f,b}$, $r^{f,b}$ и $E^{f,b}$ — эмпирические константы, $T_0 = 1000$ К.

Классическое химическое равновесие [1] характеризуется тем, что прямая и обратная реакции уравниваются друг друга: $W_k^f = W_k^b$. Подставив в это равенство соотношение (3), можно

записать условие равновесия в виде “закона действующих масс”:

$$\left(\frac{\prod_{j=1}^{N_{sp}} N_j^{\nu_j^b}}{N_{sp}} \right)_{eq} = \left(\frac{\rho^{n^b} \prod_{j=1}^{N_{sp}} \gamma_j^{\nu_j^b}}{\rho^{n^f} \prod_{i=1}^{N_{sp}} \gamma_i^{\nu_i^f}} \right)_{eq} = \frac{K^f(T)}{K^b(T)}. \quad (5)$$

Требую, чтобы смесь идеальных газов находилась в состоянии термодинамического равновесия, можно показать [8, 10], что для этого должно выполняться условие

$$\sum_{k=1}^{N_{sp}} \mu_k dY_k = 0, \quad (6)$$

где $\mu_k(T)$ — химический потенциал k -й компоненты. Если учесть, что при протекании реакции, описываемой уравнением (2), $dY_i \sim \nu_i^f m_i$, $dY_j \sim -\nu_j^b m_j$, то путем некоторых преобразований можно превратить (6) в условие, которому должен удовлетворять состав смеси в состоянии термодинамического равновесия:

$$\left(\frac{\rho^{n^b} \prod_{j=1}^{N_{sp}} \gamma_j^{\nu_j^b}}{\rho^{n^f} \prod_{i=1}^{N_{sp}} \gamma_i^{\nu_i^f}} \right)_{eq} = \quad (7)$$

$$= K_{eq}(T) \equiv (R_0 T)^{-\Delta n} \exp\left\{ (R_0 T)^{-1} \sum_{k=1}^{N_{sp}} G_k^0(T) \Delta \nu_k \right\},$$

где $K_{eq}(T)$ — константа равновесия реакции (2), R_0 — универсальная газовая постоянная, $G_k^0(T)$ — потенциал Гиббса одного моля k -й компоненты при стандартном давлении, $\Delta \nu_k = \nu_k^f - \nu_k^b$, $\Delta n = n^f - n^b = \sum_{k=1}^{N_{sp}} \Delta \nu_k$. Сравнивая (5) и (7), получим,

что так как классическое химическое равновесие является одновременно и термодинамическим равновесием, то отношение констант скоростей хи-

мических реакций должно быть равно константе равновесия:

$$\frac{K^f(T)}{K^b(T)} = K_{eq}(T) \equiv (R_0T)^{-\Delta n} \exp\left\{(R_0T)^{-1} \sum_{k=1}^{N_{sp}} G_k^0(T) \Delta v_k\right\}. \quad (8)$$

Реакция придет в равновесие, если концентрации веществ станут удовлетворять условию (7).

На примере кинетической схемы Моретти проанализируем математическую корректность задачи о химическом равновесии. Сравним количество неизвестных величин и количество уравнений, их связывающих.

Условия равновесия для реакций системы (1) дают 8 уравнений вида (5). Кроме этого, должны выполняться соотношения

$$\sum_{i=1}^{N_{sp}} Y_i = 1; \quad (9)$$

$$\rho R_0T \sum_{i=1}^{N_{sp}} \frac{Y_i}{m_i} = p; \quad (10)$$

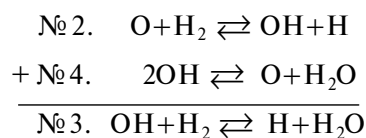
$$\begin{cases} Y_H + \frac{1}{17} Y_{OH} + \frac{2}{18} Y_{H_2O} + Y_{H_2} = Y(H) = \text{const}, \\ Y_{N_2} = Y(N) = \text{const}. \end{cases} \quad (11)$$

Соотношение (10) – это уравнение состояния, (11) – уравнения сохранения элементов H и N. Условие сохранения элемента O является лишним, так как в силу (9) $Y(H) + Y(O) + Y(N) = 1$.

Заданными величинами в задаче о химическом равновесии являются давление p , температура T и характеристики состава смеси – $Y(H)$ и $Y(N)$. Неизвестные величины – плотность ρ и все концентрации $\{Y_H, Y_O, Y_{OH}, Y_{H_2O}, Y_{O_2}, Y_{H_2}, Y_{N_2}\}$ – всего 8 величин. А уравнений – 12. Значит, задача будет

корректной, только если из 8 условий равновесия вида (5) независимы только 4 уравнения.

Выясним, так ли это на самом деле. Можно заметить, что, сложив уравнения реакций № 2 и № 4, мы получим уравнение реакции № 3:



Следовательно, каждый акт реакции № 3 эквивалентен последовательному протеканию актов реакций № 2 и № 4: $\{3\} = \{2\} + \{4\}$. Легко также убедиться, что $\{5\} = \{2\} + \{4\} + \{6\}$, $\{7\} = \{4\} + \{6\}$, $\{8\} = \{1\} + \{4\} + \{6\}$. Значит, на самом деле все кинетические процессы, протекающие в нашей системе, представляют собой последовательные комбинации актов реакций №№ 1, 2, 4, 6. Эти реакции далее будут называться независимыми, а остальные – зависимыми.

Пусть уравнения реакций с номерами 1, 2, ..., m при алгебраическом сложении дают уравнение реакции с номером $m + 1$. Представим уравнение

реакции № 1 в виде $\sum_{k=1}^{N_{sp}} X_k \Delta v_{k,1} = 0$, уравнение ре-

акции № 2 – в виде $\sum_{k=1}^{N_{sp}} X_k \Delta v_{k,2} = 0$, ..., уравнение

реакции $m + 1$ – в виде $\sum_{k=1}^{N_{sp}} X_k \Delta v_{k,m+1} = 0$. Так как

$\{m + 1\} = \{1\} + \dots + \{m\}$, то для любого k ($k = 1, \dots, N_{sp}$) $\sum_{s=1}^m \Delta v_{k,s} = \Delta v_{k,m+1}$. Тогда из (6) следует, что

$$\begin{aligned} \prod_{s=1}^m K_{eq,s} &= \prod_{s=1}^m (R_0T)^{-\sum_{k=1}^{N_{sp}} \Delta v_{k,s}} \exp\left\{(R_0T)^{-1} \sum_{k=1}^{N_{sp}} G_k^0(T) \Delta v_{k,s}\right\} = \\ &= (R_0T)^{-\sum_{k=1}^{N_{sp}} \Delta v_{k,m+1}} \exp\left\{(R_0T)^{-1} \sum_{k=1}^{N_{sp}} G_k^0(T) \Delta v_{k,m+1}\right\} = K_{eq,m+1}. \end{aligned}$$

Таким образом, константа равновесия зависимой реакции равна произведению констант равновесия независимых реакций. Поэтому для системы реакций (1) справедливы соотношения:

$$\begin{aligned} K_{eq3} &= K_{eq2} K_{eq4}, & K_{eq7} &= K_{eq4} K_{eq6}, \\ K_{eq5} &= K_{eq2} K_{eq4} K_{eq6}, & K_{eq8} &= K_{eq1} K_{eq4} K_{eq6}. \end{aligned} \quad (12)$$

Пользуясь соотношениями (12), легко убедиться, что условия равновесия (5) для зависимых реакций №№ 3, 5, 7, 8 равны произведениям условий равновесия (5) для независимых реакций. Значит, из 8 условий равновесия (5) только 4 независимы. Поэтому количество неизвестных в задаче о химическом равновесии равно количеству уравнений. Задача поставлена корректно.

3. ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД УСТАНОВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА

При моделировании стационарных течений реагирующего газа часто используется метод установления [4]. Стационарное течение рассматривается как предел нестационарного процесса приспособления течения к стационарным граничным условиям. При этом решаются уравнения нестационарного движения газа, в которых производные по времени t аппроксимируются с низким (1-ым или 2-ым) порядком точности, так как в стационарном пределе они все равно исчезают. Чтобы посмотреть, какие вычислительные проблемы могут возникнуть при расчете реагирующих течений газа при приближении к стационарному состоянию, в настоящей работе для получения равновесного состава тоже используется метод установления.

Рассмотрим замкнутый упругий объем (для простоты – без течения газа), который заполнен однородной смесью водорода и воздуха и в котором идут химические реакции. Предположим, что какими-то средствами мы поддерживаем постоянными давление и температуру смеси. Поскольку внешние условия неизменны, процесс рано или поздно придет в равновесие.

Так как давление и температура поддерживаются постоянными, а состав однороден по объему, то процесс установления полностью описывается дифференциальными уравнениями химической кинетики:

$$\rho \frac{dY_i}{dt} = -m_i S_i. \quad (13)$$

Источниковый член S_i – линейная комбинация скоростей реакций:

$$S_i = \sum_{s=1}^{N_r} \Delta v_{i,s} (W_s^f - W_s^b),$$

где N_r – количество реакций (в нашем случае – 8). Для схемы Моретти

$$\begin{aligned} S_H &= -W_1 + W_2 + W_3 + 2W_5 + W_6 + W_7, \\ S_{H_2O} &= W_3 + W_4 - W_6, \\ S_O &= W_1 - W_2 + W_4 + W_7 + 2W_8, \\ S_{O_2} &= -W_1 - W_8, \\ S_{OH} &= W_1 + W_2 - W_3 - 2W_4 + W_6 - W_7, \\ S_{H_2} &= -W_2 - W_3 - W_5. \end{aligned} \quad (14)$$

Когда система придет в равновесие, скорости реакций обратятся в нуль. Тогда обратятся в нуль и источниковые члены, являющиеся линейными комбинациями скоростей, и концентрации компонент газа перестанут изменяться. Этот стационарный предел и должен описывать равновесие

системы. Данный метод получения равновесия использовался и в других работах [10, 11]. В [11] он назван “кинетическим методом” в отличие от стандартного способа получения равновесия, основанного на прямом решении системы алгебраических уравнений, выписанной в предыдущем разделе.

Расчет ведется маршевым методом. Известны все параметры газа в момент времени t_n , и требуется найти параметры в следующий момент времени $t_{n+1} = t_n + \tau$. Была выбрана аппроксимация уравнений (13) 1-го порядка точности по времени:

$$\frac{Y_i^{n+1} - Y_i^n}{\tau} = -m_i \frac{S_i^{n+1}}{\rho^{n+1}}. \quad (15)$$

Уравнение (15) решается для любых четырех компонент смеси. Система уравнений замыкается соотношениями

$$\rho^{n+1} R_0 T \sum_{i=1}^{N_{sp}} \frac{Y_i^{n+1}}{m_i} = p,$$

$$\sum_{i=1}^{N_{sp}} Y_i^{n+1} = 1,$$

$$Y_{H_2}^{n+1} + Y_H^{n+1} + \frac{2}{18} Y_{H_2O}^{n+1} + \frac{1}{17} Y_{OH}^{n+1} = Y(H),$$

$$Y_{N_2}^{n+1} = Y(N).$$

В качестве параметра, по которому можно судить об окончании расчета, рассматривается величина

$$\Delta = \max_{i=1, N_{sp}} \left\{ \frac{|Y_i^{n+1} - Y_i^n|}{\max\{10^{-6}, Y_i^n\}} \right\}.$$

Расчет завершается при выполнении следующего условия: $\Delta < 10^{-10}$. Это условие означает малость величины относительного изменения всех концентраций, кроме тех, которые сами по себе пренебрежимо малы (меньше 10^{-6}).

4. “ДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ” И АНАЛИЗ ЕГО ОСУЩЕСТВИМОСТИ

В качестве одного из параметров на выходе для контроля определяется параметр $W_{max} = \max_{s=1, N_r} |W_s^f - W_s^b|$ – максимальная величина скорости реакции в сошедшемся решении. Оказалось, что в некоторых режимах реализуется стационарное состояние, в котором источниковые члены становятся малыми: $S_i \approx 0$, $i = 1, \dots, 6$, но при этом $W_{max} \neq 0$ и $W_{max} \gg \max_{i=1, N_{sp}} |S_i|$.

Таблица 1. Сравнение классического равновесия (а) с “динамическим” (б) для режима $p = 10^5$ Па, $T = 2000$ К, $\alpha = 1$

Концентрации, $Y_i \cdot 10^6$		Источниковые члены, $S_i \cdot 10^{12}$		Скорости реакций, $W_k \cdot 10^{12}$	
<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
$Y_H = 3.846$	$Y_H = 3.851$	$S_H = 6.06$	$S_H = -3.8$	$W_1 = -28$	$W_1 = 1.9475 \cdot 10^6$
$Y_O = 17.46$	$Y_O = 17.60$	$S_O = -0.09$	$S_O = 0.9$	$W_2 = -2.5$	$W_2 = -6.9373 \cdot 10^{11}$
$Y_{OH} = 637.3$	$Y_{OH} = 636.6$	$S_{OH} = 18$	$S_{OH} = -19$	$W_3 = -60$	$W_3 = 6.9428 \cdot 10^{11}$
$Y_{H_2O} = 253826$	$Y_{H_2O} = 253835$	$S_{H_2O} = -74$	$S_{H_2O} = 71$	$W_4 = 25$	$W_4 = -6.9434 \cdot 10^{11}$
$Y_{O_2} = 1672$	$Y_{O_2} = 1665$	$S_{O_2} = 28$	$S_{O_2} = -26$	$W_5 = 0.4$	$W_5 = -5.4404 \cdot 10^8$
$Y_{H_2} = 244.9$	$Y_{H_2} = 243.9$	$S_{H_2} = 62$	$S_{H_2} = -60$	$W_6 = -3.9$	$W_6 = -6.6258 \cdot 10^7$
				$W_7 = 0.13$	$W_7 = 6.1224 \cdot 10^8$
				$W_8 = 0.001$	$W_8 = -1.9475 \cdot 10^6$

Действительно, мы перешли от требования равенства нулю полных скоростей реакций $W_s = W_s^f - W_s^b$, $s = 1, \dots, N_r$ к требованию равенства нулю их линейных комбинаций $S_i = \sum_{s=1}^{N_r} \Delta v_{i,s} W_s$, $i = 1, \dots, N_{sp}$ ($N_{sp} < N_r$). Последнее требование может иметь место не только тогда, когда имеет место первое. Будем называть особое стационарное состояние, в котором полные скорости реакций не равны нулю, “динамическим равновесием”.

Для примера в табл. 1 сравниваются классическое химическое равновесие, при котором полные скорости всех индивидуальных реакций равны нулю, и “динамическое равновесие” для режима $p = 10^5$ Па, $T = 2000$ К при коэффициенте избытка окислителя $\alpha = Y(O)/8Y(H) = 1$.

Видно, что скорости реакций № 2–4 по абсолютной величине сильно превосходят остальные скорости. При этом $W_2 \approx -W_3 \approx W_4 \neq 0$. Мы уже видели, что последовательные акты реакций № 2 и № 4 эквивалентны протеканию акта реакции № 3. Соотношение $W_2 \approx -W_3 \approx W_4 \neq 0$ означает, что за каждой парой актов реакций № 2 и № 4 следует акт реакции № 3 в обратном направлении, возвращающий систему к исходному состоянию. Итак, эти три реакции сбалансированы и поэтому состав и другие параметры смеси не изменяются. Данное решение кажется физически непротиворечивым. Ведь и при классическом равновесии прямая и обратная реакции идут с ненулевыми скоростями и сбалансированы друг с другом.

Подчеркнем, что метод, описанный в предыдущем разделе, дает именно “динамическое равновесие”. Для получения классического равновесия пришлось модифицировать кинетическую схему (1), выбросив из нее все зависимые реакции (реакции №№ 3, 5, 7, 8). Таким образом, была устранена возможность образования замкнутых

цепочек реакций, и процесс стал стремиться к стационарному состоянию, в котором равны нулю скорости индивидуальных реакций. Но это порочный способ: равновесие получается, а промежуточные неравновесные процессы описываются неправильно. К примеру, попытки рассчитать горение водорода в воздухе показали, что если выбросить зависимые реакции, горение просто не возникает.

Обратим внимание на то, что значения концентраций компонент в классическом и “динамическом” равновесиях довольно близки друг к другу, хотя скорости реакций разительно отличаются. Были проведены параметрические расчеты, в которых температура изменялась в диапазоне $T \in [850, 3500]$ К с шагом 10 К, давление – в диапазоне $p \in [10^4, 10^6]$ Па с шагом $\lg p = 0.05$, коэффициент избытка окислителя – в диапазоне $\alpha \in \left[\frac{1}{10}, 10\right]$ с шагом $\lg \alpha = 0.05$. Оказалось, что для 58% режимов “динамическое” (индекс “II”) равновесие отличается от классического (индекс “I”) по концентрациям менее чем на 10^{-5} : $\max_{i=1, N_{comp}} |Y_i^{II} - Y_i^I| \leq 10^{-5}$, и для 42% режимов $\max_{i=1, N_{comp}} |Y_i^{II} - Y_i^I| \geq 10^{-5}$. Отличие этих стационарных состояний усиливается с ростом температуры.

Максимальное расхождение значений молекулярного веса в классическом и “динамическом” равновесных состояниях составило 0.64%, максимальное расхождение концентраций продукта реакции (паров воды) – 8.3%. Это максимальное расхождение было достигнуто в следующем режиме: $p = 10^4$ Па, $T = 3500$ К, $\alpha = 0.1$. Сравнение классического и “динамического” равновесия для этого режима проводится в табл. 2. Любопытно, что в этом режиме кроме замкнутой цепочки реакций ($\{2\} + \{4\} - \{3\}$) с заметными скоростями идут и другие замкнутые цепочки реакций. Ско-

Таблица 2. Сравнение классического равновесия (а) с “динамическим” (б) для режима $p = 10^4$ Па, $T = 3500$ К, $\alpha = 0.1$

Концентрации, Y_i		Источниковые члены, $S_i \cdot 10^{10}$		Скорости реакций, $W_k \cdot 10^{10}$	
<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>a</i>	<i>б</i>
$Y_H = 0.1558$	$Y_H = 0.1532$	$S_H = 57.1$	$S_H = 33.6$	$W_1 = 0.05$	$W_1 = 4.1316 \cdot 10^6$
$Y_O = 0.1220$	$Y_O = 0.1192$	$S_O = 3.59$	$S_O = 2.44$	$W_2 = -1.96$	$W_2 = -1.7772 \cdot 10^{11}$
$Y_{OH} = 0.0410$	$Y_{OH} = 0.0422$	$S_{OH} = -1.56$	$S_{OH} = -1.12$	$W_3 = 2.15$	$W_3 = 2.0681 \cdot 10^{11}$
$Y_{H_2O} = 0.0199$	$Y_{H_2O} = 0.0217$	$S_{H_2O} = -1.92$	$S_{H_2O} = -1.26$	$W_4 = 0.22$	$W_4 = -1.8340 \cdot 10^{11}$
$Y_{O_2} = 0.0032$	$Y_{O_2} = 0.0033$	$S_{O_2} = -0.05$	$S_{O_2} = -0.03$	$W_5 = 25.6$	$W_5 = -2.9083 \cdot 10^{10}$
$Y_{H_2} = 0.0663$	$Y_{H_2} = 0.0686$	$S_{H_2} = -25.8$	$S_{H_2} = -15.0$	$W_6 = 4.28$	$W_6 = 2.3407 \cdot 10^{10}$
				$W_7 = 1.35$	$W_7 = 0.5680 \cdot 10^{10}$
				$W_8 = -0.004$	$W_8 = -4.1316 \cdot 10^6$

рости зависимых реакций №№ 7, 5, 3 находятся примерно в соотношении 1 : 5 : 37. Это означает, что одновременно с осуществлением одной замкнутой цепочки реакций ($\{4\} + \{6\} - \{7\}$) осуществляются примерно 5 замкнутых цепочек реакций ($\{2\} + \{4\} + \{6\} - \{5\}$) и 37 замкнутых цепочек реакций ($\{2\} + \{4\} - \{3\}$). Скорости независимых реакций №№ 2, 4, 6 соответствуют этой структуре процесса.

Означает ли это, что стационарное состояние реагирующей смеси при заданных p , T и α является не единственным и что кроме классического химического равновесия может реализоваться целый спектр “динамических” равновесий с разным соотношением количеств замкнутых цепочек реакций? Нет, не означает. В работе [8] на основе математического анализа термодинамических свойств системы строго доказано, что в закрытой системе (не обменивающейся массой с окружающей средой) при $p, T = \text{const}$ (именно это предполагалось в наших расчетах) *термодинамически равновесное состояние* единственно и удовлетворяет соотношениям (6).

Но обязательно ли в состоянии термодинамического равновесия должны обратиться в нуль полные скорости индивидуальных реакций? Обычно предполагается, что это так и потому считается, что константы скоростей реакций должны удовлетворять соотношениям (8). Широко распространена практика, когда в кинетических схемах задаются только аппроксимации констант скоростей прямых реакций, а константы скоростей обратных реакций находятся из (8) по формулам $K_s^b = K_s^f / (K_{eq})_s$. Предполагается, что это повышает точность кинетической схемы, так как точность экспериментального определения термодинамических функций, входящих в (7), намного превосходит точность определения констант скоростей реакций.

Но на самом деле условие термодинамического равновесия (6) не требует, чтобы полная скорость реакции $W = W^f - W^b$ обратилась в нуль. Соотношения $dY_i \sim v_i^f m_i$, $dY_j \sim -v_j^b m_j$, которые приводят к выражению для константы равновесия (7), выполняются даже тогда, когда $W^f \neq W^b$. С другой стороны, константы скоростей – это кинетические характеристики, которые определяются такими параметрами, как сечение столкновения, энергия активации и др., и выражаются формулами вида (4). Не очевидно, что их отношение должно выражаться через термодинамические функции компонент смеси, как это предполагается в (8). Если же константы скоростей не будут удовлетворять (8), то для состава смеси, который определяется условиями термодинамического равновесия (7), не будут выполняться условия химического равновесия (5), и тогда вместо классического равновесия единственным термодинамически равновесным состоянием будет какое-то “динамическое” равновесие.

“Динамическое” равновесие противоречит нередко применяемому в физике и химии *принципу детального равновесия* [12, 13], согласно которому в состоянии термодинамического равновесия каждый из протекающих в системе индивидуальных процессов также должен прийти в равновесие. К сожалению, этот принцип не является строго обоснованным. Он основан на том, что термодинамическое равновесие является состоянием максимального хаоса в системе. А в состоянии хаоса упорядоченные круговые цепочки процессов являются маловероятными [13].

Однако данное вероятностное рассуждение не является вполне удовлетворительным. Ведь скорости химических реакций связаны с вероятностями реализации актов реакций. Если при заданных параметрах найден состав смеси, в котором скорости реакций пришли в состояние баланса, то это значит, что сбалансированы и вероятности протекания соответствующих процессов и, сле-

довательно, вероятность реализации такого “динамического” равновесия вполне конечна.

Однако в физической химии существует более весомый аргумент против “динамического” равновесия. Это *принцип независимости протекания реакций* [14], согласно которому каждая индивидуальная реакция в системе протекает так, словно других реакций в системе нет. Поэтому константы скоростей $K^{f,b}(T)$ не должны измениться, если мы рассмотрим закрытую систему, в которой протекает только одна индивидуальная реакция вида (2). Но если реакция только одна, то “динамическое” равновесие не возникнет. А вот классическое равновесие рано или поздно обязательно осуществится¹⁾. Когда это произойдет, мы получим стационарное состояние с постоянными параметрами. Естественно, такое состояние будет и термодинамически равновесным. Значит, выполняются одновременно условия (5) и (7). То есть для системы, в которой протекает только одна реакция, константы скоростей обязательно должны удовлетворять условию (8). Тогда в силу принципа независимости протекания реакций они обязаны удовлетворять этому условию всегда. Следовательно, единственное термодинамически равновесное состояние — это классическое химическое равновесие.

Поэтому полученное “динамическое” равновесие должно быть расчетным артефактом. На это указывает и то, что отличие “динамического” равновесия от классического по концентрациям мало — не более нескольких процентов.

Тогда все равно остаются следующие вопросы:

1. Почему численное решение выходит на нефизичное стационарное состояние? Что сделать, чтобы устранить этот эффект?

2. Не может ли “динамическое” равновесие достигаться в течениях газа, где условия $p, T = \text{const}$ не выполняются и где из-за молекулярной диффузии массы система не может считаться закры-

той? Ведь для таких случаев доказательство единственности равновесия отсутствует.

Вряд ли причина выхода на нефизичное стационарное состояние заключается в погрешностях численного метода. Ведь стационарное состояние не зависит от порядка аппроксимации схемы, а используемый критерий сходимости к стационарному состоянию является весьма жестким и срабатывает, когда скорости изменения концентраций становятся пренебрежимо малыми. Остается предположить, что причиной возникновения “динамического” равновесия являются погрешности используемой кинетической схемы, т.е. значения эмпирических констант в аппроксимациях (4).

Но погрешности в определении констант скоростей реакций могут сказываться по-разному. Они могут просто приводить к сдвигу равновесия и небольшим отклонениям в равновесных концентрациях от истинных значений, не вызывая при этом нарушения условий классического равновесия $W_s = W_s^f - W_s^b = 0$, $s = 1, \dots, N_r$. Для того чтобы эти условия нарушились, нужно, чтобы система уравнений классического равновесия стала несовместной. Это математически возможно, поскольку условий $W_s = W_s^f - W_s^b = 0$ больше, чем неизвестных. Мы уже видели выше, что система уравнений классического равновесия не оказывается несовместной лишь потому, что константы равновесия зависимых реакций выражаются через константы равновесия независимых реакций — см. (12). Поскольку константы в модели Моретти вычисляются приближенно с использованием аппроксимаций (4), условия (12) могут быть нарушены, система уравнений классического равновесия станет несовместной, и в процессе установления реагирующая система будет выходить на другое стационарное состояние.

Чтобы устранить этот эффект, константы скоростей обратных реакций в модели Моретти были подправлены так, чтобы удовлетворить условиям (12):

$$\begin{aligned} K_3^b &= K_3^f \frac{K_2^b K_4^b}{K_2^f K_4^f}, & K_7^b &= K_7^f \frac{K_4^b K_6^b}{K_4^f K_6^f} \\ K_5^b &= K_5^f \frac{K_2^b K_4^b K_6^b}{K_2^f K_4^f K_6^f}, & K_8^b &= K_8^f \frac{K_1^b K_4^b K_6^b}{K_1^f K_4^f K_6^f}. \end{aligned} \quad (16)$$

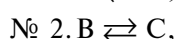
Подчеркнем, что это отличается от общепринятой практики, когда константы скоростей *всех* обратных реакций вычисляются по формулам $K_s^b = K_s^f / (K_{eq})_s$. Этот способ повышает точность кинетической схемы, но не устраняет указанную выше проблему, так как для $K_{eq}(T)$ все равно используются *аппроксимации* термодинамических формул (6). Формулы (16) фактически означают, что мы подправляем не аппроксимации констант

¹⁾В самом деле, если, например, скорость прямой реакции $W^f = K^f \rho^{n^f} \prod_{k=1}^{N_{sp}} \gamma_k^{v_k^f}$ больше скорости обратной реакции $W^b = K^b \rho^{n^b} \prod_{k=1}^{N_{sp}} \gamma_k^{v_k^b}$, то из уравнения $\rho d\gamma_i/dt = -\Delta v_i (W^f - W^b)$ следует, что концентрации исходных веществ будут убывать (для них $\Delta v_i > 0$), а концентрации продуктов реакции — увеличиваться ($\Delta v_i < 0$). В результате W^f будет уменьшаться, а W^b — расти. Рано или поздно будет достигнуто состояние, когда $W^f = W^b$ и $d\gamma_i/dt = 0$. Это стационарное состояние будет устойчивым, так как случайные отклонения от него вызовут такие соотношения между W^f и W^b , которые будут возвращать систему к этому состоянию.

скоростей обратных реакций, а аппроксимации констант равновесия.

Оказалось, что поправки (16) достаточно для того, чтобы метод установления, описанный выше, всегда давал классическое равновесие. При этом уже не нужно устранять из кинетической схемы зависимые реакции, как это делалось в описанном выше способе получения классического равновесия. Осталось привести аргументы в пользу того, что поправка типа (16) всегда исключает возможность “динамического” равновесия.

Рассмотрим для простоты модельную систему реакций, которая может образовать замкнутую цепочку:



“Динамическое” равновесие реализуется, если скорости этих реакций удовлетворяют условию $W_1 = W_2 = -W_3 = \omega \neq 0$. Распишем это условие:

$$\begin{aligned} W_1 &= W_1^f \left(1 - \frac{\gamma_B}{K_{eq1} \gamma_A} \right) = \omega, \\ W_2 &= W_2^f \left(1 - \frac{\gamma_C}{K_{eq2} \gamma_B} \right) = \omega, \\ W_3 &= W_3^f \left(1 - \frac{\gamma_C}{K_{eq3} \gamma_A} \right) = -\omega. \end{aligned} \quad (17)$$

Выразим из (17) константы равновесия и потребуем, чтобы для зависимой реакции № 3 выполнялось соотношение $K_{eq3} = K_{eq1} K_{eq2}$. Получим

$$1 + \frac{\omega}{W_3^f} = \left(1 - \frac{\omega}{W_1^f} \right) \left(1 - \frac{\omega}{W_2^f} \right). \quad (18)$$

Но из (17) следует, что и левая, и правая части равенства (18) положительны. Легко убедиться, что при любом знаке параметра ω одна из этих частей больше, а другая меньше единицы. Значит, (18) выполняется лишь при $\omega = 0$, т.е. когда мы имеем классическое, а не “динамическое” равновесие.

В *Приложении* даны доказательства неосуществимости “динамического” равновесия при выполнении условий (12) для реакций модели Моретти. Из этих доказательств следует, что при выполнении условий (12) “динамическое” равновесие не может возникнуть не только в случае $p, T = \text{const}$, но вообще никогда.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку при расчете течений реагирующего газа (например, в силовых установках летательных аппаратов) используются численные методы,

аналогичные рассмотренным в настоящей статье, то в таких расчетах также возможно получение нефизического “динамического” равновесия. Общепринятая практика вычисления констант скоростей обратных реакций через константы равновесия по формулам $K_s^b = K_s^f / (K_{eq})_s$, вообще говоря, не устраняет данную проблему. Причина заключается в том, что используемые в моделях химической кинетики аппроксимации для констант равновесия и констант скоростей химических реакций обеспечивают выполнение условий типа (12) лишь с некоторыми погрешностями.

Чтобы исключить получение нефизического “динамического” равновесия, нужно: 1) выяснить, какие реакции в используемой кинетической схеме являются зависимыми, т.е. представляемы в виде композиции других реакций; 2) выразить константы равновесия зависимых реакций через константы равновесия независимых реакций.

Нужны дополнительные исследования, чтобы выяснить, насколько выбор независимых реакций влияет на состав смеси в состоянии классического химического равновесия. В самом деле, для разных наборов независимых реакций предложенный способ устранения “динамического” равновесия приведет к тому, что будут подправляться константы равновесия различных реакций, и это может повлиять на получаемый равновесный состав смеси.

Выражаю благодарность своему научному руководителю В.В. Власенко за обсуждение полученных результатов и помощь в анализе осуществимости “динамического” равновесия. Также хочется выразить признательность В.А. Сабельникову, Б.В. Егорову и Ю.В. Маркачеву за обсуждение проблемы “динамического” равновесия.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Доказательство неосуществимости “динамического” равновесия в системе реакций Моретти при выполнении условий (12)

“Динамическое” равновесие в системе реакций (1) реализуется, если с некоторыми скоростями идут замкнутые цепочки реакций $\{2\} + \{4\} - \{3\}$, $\{2\} + \{4\} + \{6\} - \{5\}$, $\{4\} + \{6\} - \{7\}$, $\{1\} + \{4\} + \{6\} - \{8\}$. Пусть скорости зависимых реакций равны $W_3 = -\omega_1$, $W_5 = -\omega_2$, $W_7 = -\omega_3$, $W_8 = -\omega_4$. Потребовав, чтобы источниковые члены обратились в нуль, получим, что скорости независимых реакций равны $W_1 = \omega_4$, $W_2 = \omega_1 + \omega_2$, $W_6 = \omega_3 + \omega_4 + \omega_2$, $W_4 = \omega_3 + \omega_4 + \omega_1 + \omega_2$. Расписав скорости реакций подробно, получим

$$\begin{aligned}
 W_1 &= W_1^f \left(1 - \frac{\gamma_{OH}\gamma_O}{K_{eq1}\gamma_H\gamma_{O_2}} \right) = \omega_4, \\
 W_5 &= W_5^f \left(1 - \frac{\rho}{K_{eq5}} \frac{\gamma_H\gamma_H}{\gamma_{H_2}} \right) = -\omega_2, \\
 W_2 &= W_2^f \left(1 - \frac{\gamma_{OH}\gamma_H}{K_{eq2}\gamma_O\gamma_{H_2}} \right) = \omega_1 + \omega_2, \\
 W_6 &= W_6^f \left(1 - \frac{\rho}{K_{eq6}} \frac{\gamma_H\gamma_{OH}}{\gamma_{H_2O}} \right) = \omega_2 + \omega_3 + \omega_4, \\
 W_3 &= W_3^f \left(1 - \frac{\gamma_H\gamma_{H_2O}}{K_{eq3}\gamma_{OH}\gamma_{H_2}} \right) = -\omega_1, \\
 W_7 &= W_7^f \left(1 - \frac{\rho}{K_{eq7}} \frac{\gamma_O\gamma_H}{\gamma_{OH}} \right) = -\omega_3, \\
 W_4 &= W_4^f \left(1 - \frac{\gamma_O\gamma_{H_2O}}{K_{eq4}\gamma_{OH}\gamma_{OH}} \right) = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4, \\
 W_8 &= W_8^f \left(1 - \frac{\rho}{K_{eq8}} \frac{\gamma_O\gamma_O}{\gamma_{O_2}} \right) = -\omega_4,
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Теперь потребуем, чтобы для констант равновесия зависимых реакций выполнялись условия (12). Выразив из (19) константы равновесия, перепишем условия (12) в виде

$$\left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2}{W_2^f} \right) \left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_4^f} \right) = 1 + \frac{\omega_1}{W_3^f}, \tag{20}$$

$$\begin{aligned}
 &\left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2}{W_2^f} \right) \left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_4^f} \right) \times \\
 &\times \left(1 - \frac{\omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_6^f} \right) = 1 + \frac{\omega_2}{W_5^f},
 \end{aligned}
 \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
 &\left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_4^f} \right) \left(1 - \frac{\omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_6^f} \right) = \\
 &= 1 + \frac{\omega_3}{W_7^f},
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
 &\left(1 - \frac{\omega_4}{W_1^f} \right) \left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_4^f} \right) \left(1 - \frac{\omega_2 + \omega_3 + \omega_4}{W_6^f} \right) = \\
 &= 1 + \frac{\omega_4}{W_8^f}.
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Система (20)–(23) – это система нелинейных уравнений для скоростей зависимых реакций ω_i . Она допускает тривиальное решение, соответствующее классическому химическому равновесию: $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = 0$. Докажем, что нетривиальных решений нет, т.е. “динамическое” равновесие невозможно.

Из (19) следует, что каждая из скобок в левых частях, а также каждая правая часть в (20)–(23) – неотрицательные числа. Будем далее называть числа a, b числами одного знака, если $ab \geq 0$, и числами противоположного знака, если $ab \leq 0$. Легко убедиться, что если все знаки всех скоростей ω_i , $i = 1-4$, одинаковы, то в каждом из равенств (20)–(23) одна из частей не меньше, а другая не больше единицы. Равенство возможно, только если $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = 0$. Значит, знаки всех ω_i , $i = 1-4$ не могут быть одинаковыми.

Преобразуем (23), используя (22):

$$\left(1 - \frac{\omega_4}{W_1^f} \right) \left(1 + \frac{\omega_3}{W_7^f} \right) = 1 + \frac{\omega_4}{W_8^f}. \tag{24}$$

Если $\omega_4 \geq 0$, то $1 + \frac{\omega_4}{W_8^f} \geq 1$. Так как $1 - \frac{\omega_4}{W_1^f} \in (0; 1]$, то для выполнения (24) необходимо, чтобы $\omega_3 \geq 0$. Аналогично, в случае $\omega_4 \leq 0$ получим $\omega_3 \leq 0$. Следовательно, $\omega_3\omega_4 \geq 0$.

Из (21), используя (22), получим:

$$\left(1 - \frac{\omega_1 + \omega_2}{W_2^f} \right) \left(1 + \frac{\omega_3}{W_7^f} \right) = 1 + \frac{\omega_2}{W_5^f}. \tag{25}$$

Если $\omega_2\omega_3 \leq 0$, то из (25) следует, что $-(\omega_1 + \omega_2)$ и ω_2 должны быть одного знака и, как следствие, $-(\omega_1 + \omega_2)$ и ω_3 – противоположного знака:

$$\begin{cases}
 -(\omega_1 + \omega_2)\omega_2 \geq 0 \\
 -(\omega_1 + \omega_2)\omega_3 \leq 0 \\
 \omega_2\omega_3 \leq 0
 \end{cases}
 \leftrightarrow
 \begin{cases}
 0 \leq \omega_2^2 \leq -\omega_1\omega_2 \\
 -\omega_1\omega_3 \leq \omega_2\omega_3 \leq 0
 \end{cases}
 \rightarrow
 \begin{cases}
 |\omega_2| \leq |\omega_1| \\
 \omega_1\omega_3 \geq 0 \\
 \omega_1\omega_2 \leq 0
 \end{cases}$$

Если же ω_2 и ω_3 одного знака, то из того, что знаки всех ω_i , $i = 1-4$, не могут быть одинаковыми, следует, что $\omega_1\omega_3 \leq 0$ и $\omega_1\omega_2 \leq 0$.

Получаем всего два возможных варианта нетривиального решения:

Вариант I: ω_2 отличается по знаку от ω_1 , $\omega_3\omega_4$ и $|\omega_2| \leq |\omega_1|$. Из последнего неравенства следует, что знаки $(\omega_1 + \omega_2)$ и ω_1 совпадают. Тогда для выполнения (20) необходимо, чтобы $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$ было противоположно по знаку ω_1 . Но $(\omega_1 + \omega_2)$, ω_3 и ω_4 одного знака с ω_1 , а значит, и их сумма $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$ одного знака с ω_1 . Это возможно, только если $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4) = \omega_1 = 0$. Тогда из (20) следует, что и $\omega_2 = 0$. А из (22) следует

$\omega_3 = 0 \rightarrow \omega_4 = 0$. Значит, нетривиальных решений в этом случае нет.

Вариант II: ω_1 отличается по знаку от ω_2 , $\omega_3\omega_4$. Тогда, так как $(\omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$ и ω_4 одного знака, то для выполнения (23) необходимо, чтобы знак суммы $(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4)$ совпадал со знаком ω_1 . Значит, $|\omega_1| \geq |\omega_2| + |\omega_3| + |\omega_4|$. Тогда для выполнения (20) необходимо, чтобы $(\omega_1 + \omega_2)$ было противоположно по знаку ω_1 . Значит, $|\omega_2| \geq |\omega_1|$. Но тогда выполнение неравенства $|\omega_1| \geq |\omega_2| + |\omega_3| + |\omega_4|$ возможно только в случае $|\omega_3| = |\omega_4| = 0$, $\omega_2 = -\omega_1$. Поэтому из (20) следует, что и $\omega_1 = 0$, а значит и $\omega_2 = 0$. То есть нетривиального решения нет и в этом случае.

Итак, единственным решением системы (20)–(23) является классическое химическое равновесие ($\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = 0$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Димитров В.И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1982.
2. *Глушко В. П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: АН СССР, 1978-82.
3. *Ремеев Н.Х., Власенко В.В., Хакимов Р.А.* // Импульсные детонационные двигатели / Под ред. Фролова С.М. М.: Торус Пресс, 2006. С. 311.
4. *Власенко В.В.* // Тр. ЦАГИ. 2007. Вып. 2671. С. 20.
5. *Tyson J.J.* // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 3. P. 1010.
6. *Caram H.S., Scriven L.E.* // Chem. Eng. Sci. 1976. V. 31. № 2. P. 163.
7. *Зельдович Я.Б.* // ЖФХ. 1938. Т. 11. № 5. С. 685.
8. *Powers J.M., Paolucci S.* // Amer. J. Phys. 2008. V. 76. № 9. P. 848.
9. *Moretti G.* // AIAA J. 1965. V. 3. № 2. P. 223.
10. *Глушко В.П.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М.: АН СССР, 1971. Т. 1.
11. *Квасников А.В.* Теория жидкостных ракетных двигателей. М.: Судпромгиз, 1958.
12. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983.
13. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 1990.
14. *Краснов К.С.* Физическая химия. Т. 2. М.: Высш. шк., 1995.