

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АВТОВОЛН ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ОБРАТИМОЙ РЕАКЦИИ

А. П. Герасев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, alexandr@gerasev.com

Рассмотрена термодинамика физико-химических процессов при протекании обратимой реакции в открытой распределенной кинетической системе, и построена неравновесная энтропия автоволн ламинарного горения. Проведен качественный и численный анализ локального и полного производства энтропии в системе. Показано, что полное производство энтропии является функционалом на интегральных кривых, обладающим экстремальными свойствами, и его минимум соответствует единственному физически содержательному решению задачи. Проведено сопоставление результатов решения задач с кинетическими уравнениями, учитывающими обратимый и необратимый характер протекания химической реакции.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, ламинарное горение, автоволна, производство энтропии.

ВВЕДЕНИЕ

Изучению автоволновых явлений уделяется большое внимание в различных областях естествознания. Важные примеры автоволновых процессов имеются в работах по нелинейной оптике, гидродинамике, физике плазмы [1]. Теория распространения нелинейных волн в активных распределенных кинетических системах берет свое начало в работах А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, Н. С. Пискунова [2], Р. Фишера [3] и Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого [4, 5]. Современная качественная теория автоволновых явлений целиком основывается на качественной теории динамических систем второго порядка [6], основы которой были заложены основоположником физики нелинейных колебаний Л. И. Мандельштамом и его учеником А. А. Андроновым. На термодинамический аспект проблемы образования упорядоченных в пространстве и времени структур в открытых системах (процессы диссипации энергии) впервые обратил внимание И. Пригожин с сотрудниками [7]. Методы неравновесной термодинамики позволили глубже изучить природу тепловых волн, распространяющихся по неподвижному слою катализатора, вскрыть причины самоорганизации физико-химических процессов [8–10]. Глу-

бокие и разнообразные аналогии тепловых волн с автоволнами ламинарного горения способствуют переносу достигнутых в [8–10] результатов в теорию горения. Так, в работе [11] была изучена термодинамика необратимых процессов, протекающих в автоволне ламинарного горения при традиционном описании скорости реакции, не учитывающем ее обратимого характера.

Из соображений выполнения закона детального равновесия при описании скорости химической реакции необходимо обязательно учитывать обратимый характер химических превращений [12]. В то же время с позиций кинетической обратимости все реакции можно разделить на кинетически обратимые, протекающие одновременно как в прямом, так и в обратном направлении, и кинетически необратимые, которые идут в одном направлении до практически полного исчерпывания хотя бы одного из реагентов. Следует отметить, что понятия кинетической и термодинамической обратимости не совпадают. При расчетах материального баланса (в рамках первого начала термодинамики) достаточно ограничиться понятиями кинетической обратимости. Однако при использовании второго начала термодинамики (вычислении энтропий реагентов) необходимо перейти на позиции термодинамической обратимости. В работе [11] скорость реакции описывалась традиционным выражением, не учитывающим термодинамических ограни-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 00-03-32465).

чений, что является достаточно сильной идеализацией.

Цель настоящей работы заключается в исследовании качественными и численными методами автоволн ламинарного горения при протекании обратимой химической реакции. При этом основное внимание уделено построению неравновесной энтропии и фазового портрета активной распределенной кинетической системы, исследованию закономерностей локального и полного производства энтропии, сопоставлению полученных результатов с результатами решения задачи в классической постановке [11].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Задача о распространении автоволн ламинарного горения при протекании одной химической реакции в системе координат, связанной с фронтом волны, описывается системой двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений [4, 5, 13]:

$$mc_p \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + Qv(a, T), \quad (1)$$

$$m \frac{da}{dx} = \rho D \frac{d^2a}{dx^2} - v(a, T). \quad (2)$$

Здесь $a = \rho_A/\rho$ — массовая доля горючего; ρ , ρ_A — плотность смеси и горючего; D , λ — коэффициенты диффузии и теплопроводности соответственно; $x' = x + u_n t + \text{const}$ — пространственная переменная (здесь и далее в формулах штрих опускаем); u_n — нормальная скорость горения; $m = \rho u = \rho_0 u_n$ — массовая скорость горения; ρ_0 — начальная плотность смеси; t — время; c_p — теплоемкость смеси; Q — тепловой эффект реакции на единицу массы; T — температура; v — скорость реакции, которая в случае обратимой реакции первого порядка типа $A \rightleftharpoons B$ в единицах массы дается выражением

$$v(a, T) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rho_A \left[1 - \frac{p_B}{p_A K_p(T)}\right] = \\ = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \frac{\rho_0 T_0}{T} a \left[1 - \frac{1-a}{a K_p(T)}\right], \quad (3)$$

где $K_p(T) = k \exp(q/RT) = \exp(\Delta S_T^0/R) \exp(-\Delta H_T^0/RT)$ — константа равновесия; E —

энергия активации; k_0 , k — предэкспоненциальные множители константы скорости реакции и константы равновесия; ΔH_T^0 и ΔS_T^0 — энтальпия и энтропия реакции при стандартном давлении; T_0 — начальная температура, К; R — универсальная газовая постоянная; M — молекулярная масса смеси (реагента); $p_k = \rho_k RT/M_k$, $q = QM$. Это кинетическое уравнение в отличие от уравнения для кинетически необратимой реакции содержит дополнительный сомножитель (в квадратных скобках).

В условиях термодинамического равновесия химическое сродство реакции и скорость реакции (на единицу массы) равны нулю [12]:

$$A = \frac{RT}{M} \ln \frac{K_p(T) p_A}{p_B} = 0, \quad v(a, T) = 0. \quad (4)$$

Система уравнений (1), (2) рассматривается при естественных граничных условиях:

$$x \rightarrow -\infty: \quad T \rightarrow T_0, \quad a \rightarrow a_0, \quad (5)$$

$$x \rightarrow +\infty: \quad \lambda \frac{dT}{dx} = 0, \quad \frac{da}{dx} = 0. \quad (6)$$

Умножая (2) на Q и складывая с (1), получим уравнение, в которое явно не входит скорость химической реакции:

$$m \frac{dh}{dx} - Q \rho D \frac{d^2a}{dx^2} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2}, \quad (7)$$

где $h = (\rho_A h_A + \rho_B h_B)/\rho$ — полная энтальпия единицы массы; $h_A(T) = h_A^0 + c_p(T - T_0)$, $h_B(T) = h_B^0 + c_p(T - T_0)$ — парциальные энтальпии единицы массы компонентов А и В. При подобии распределений температуры и концентраций (при числе Льюиса $Le = \rho c_p D/\lambda = 1$) поток тепла точно компенсируется потоком «химической» части полной энтальпии, переносимой диффузионным потоком реагентов ($\lambda dT/dx = -Q \rho D da/dx$). Поэтому уравнение (7) принимает простой вид

$$m \frac{dh}{dx} = 0 \quad (8)$$

и полная удельная энтальпия смеси остается постоянной при всех значениях x .

Заметим, что условия (6) соответствуют условиям термодинамического равновесия (4) в случае, когда скорость химической реакции равна нулю. В равновесном состоянии значения температуры (T_∞) и концентрации реагентов

(a_∞) согласно условию (4) связаны соотношением

$$a_\infty = \frac{1}{K_p(T_\infty) + 1} \quad (9)$$

и легко вычисляются методом итераций. Поэтому вместо условия (6) в дальнейшем удобнее использовать равносильное ему условие

$$x \rightarrow +\infty: \quad T \rightarrow T_\infty, \quad a \rightarrow a_\infty. \quad (10)$$

В силу законов сохранения массы и энергии входные и выходные значения температуры и концентрации исходного реагента связаны между собой соотношением $T_\infty = T_0 + (a_0 - a_\infty)Q/c_p$.

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{T - T_a}{T_{ad}}, \quad y = \frac{\lambda}{Q} \frac{dT}{dx},$$

$$T_a = T_0 - (1 - a_0)T_{ad}, \quad T_{ad} = \frac{Q}{c_p}, \quad (11)$$

$$\varphi(\theta) = \frac{K_p(\theta)}{1 + K_p(\theta)}, \quad K_p(\theta) = k \exp \frac{q}{R(T_a + \theta T_{ad})},$$

$$K(\theta) = \frac{k_0 \rho_0 T_0}{T_a + \theta T_{ad}} \exp \left(-\frac{E}{R(T_a + \theta T_{ad})} \right). \quad (12)$$

Тогда безразмерная температура будет равна массовой доле продукта реакции В ($\theta = 1 - a$). Отметим, что в силу термодинамических ограничений $\theta_0 = 1 - a_0 < 1$ и $\theta_\infty = 1 - a_\infty > 0$. Такое введение безразмерной температуры равносильно тому, что ее отсчет производится не от входной температуры T_0 , а от температуры $T_a = T_0 - \theta_0 T_{ad}$, которая формально соответствовала бы реакционной смеси, состоящей только из реагента А. При этом температура $T_b = T_0 + a_0 T_{ad} = T_a + T_{ad}$ также недостижима в силу термодинамических ограничений. В результате система (1), (2) с учетом (3), (5), (10)–(12) принимает вид

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{c_p}{\lambda} y, \quad (13)$$

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right], \quad (14)$$

$$x \rightarrow -\infty: \quad \theta \rightarrow \theta_0, \quad y \rightarrow 0, \quad (15)$$

$$x \rightarrow +\infty: \quad \theta \rightarrow \theta_\infty, \quad y \rightarrow 0. \quad (16)$$

Массовая скорость горения m является собственным значением краевой задачи и подлежит определению. Поскольку при $T_0 \neq 0$ скорость реакции не равна нулю, условия (15) требуют выполнения искусственного приема обращения в нуль («обрезки») скорости реакции [13]. Эту процедуру считают физически корректной только в том случае, если результаты не зависят от произвольно выбранного значения температуры «обрезки» источника [14, 15]. При этом система (13), (14) сохраняет смысл промежуточной асимптотики [16].

УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ В АВТОВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Термодинамика необратимых процессов базируется на двух общих положениях: принципе локального равновесия и втором законе термодинамики, согласно которому все необратимые процессы приводят к возрастанию энтропии [7, 17, 18]:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\operatorname{div} J_{S,\Sigma} + \sigma, \quad (17)$$

где s — энтропия на единицу массы; $J_{S,\Sigma} = \rho u s + J_S$ — полный поток энтропии (с учетом конвективной составляющей) на единицу поверхности в единицу времени; σ — интенсивность источника энтропии, или локальное производство энтропии (на единицу объема в единицу времени). Известно, что производство энтропии можно всегда представить в виде суммы произведений соответствующего числа потоков и сопряженных с ними сил: $\sigma = \sum_i J_i X_i \geq 0$, а в случае линейных законов — квадратичной формой $\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \geq 0$.

Следует отметить, что понятие локального равновесия необходимо отнести не к точке континуума, а к некоторой элементарной ячейке, для которой применимо уравнение Гиббса [7, 17, 18], объединяющее первое и второе начала термодинамики для удельных (по массе) локальных величин:

$$T ds = dh - \frac{1}{\rho} dp - \sum_{k=1}^n \mu_k da_k. \quad (18)$$

Здесь $\mu_k = \mu_k^0(p, T) + \frac{RT}{M_k} \ln a_k$, a_k — химический потенциал и массовая доля k -го компонента.

Используя термодинамические соотношения [7, 12, 17, 18], можно перейти от баланса энтальпии (7) к балансу энтропии и выделить члены, соответствующие локальному производству (источнику) энтропии:

$$\frac{d}{dx}(ms + J_S) = \sigma = \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \sum_k J_k \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \frac{Av(a, T)}{T} = \sigma_q + \sigma_d + \sigma_{ch} \geq 0, \quad (19)$$

где $J_S = -\frac{1}{T} \left(\lambda \frac{dT}{dx} + \sum_k \mu_k J_k \right)$ — поток энтропии; J_k — диффузионный поток вещества k -го компонента; σ_q , σ_d , σ_{ch} — локальные производства энтропии, обусловленные теплопроводностью, диффузией и химической реакцией соответственно. В уравнении (19) опущены члены, учитывающие перекрестные эффекты (термодиффузия, диффузионная теплопроводность), поскольку они несущественны и не учитываются в математической модели [13].

Уравнение (19) с учетом (3), (4), (11) и (12) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(ms + J_S) = \sigma = \sigma_q + \sigma_d + \sigma_{ch} = \\ = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{c_p R y^2}{\lambda M (1 - \theta) \theta} + \\ + \frac{R}{M} \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1 - \theta)}{\theta} \right] K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right]. \quad (20) \end{aligned}$$

Очевидно, что все уравнения баланса (1), (7), (19) и (20) принципиально эквивалентны. Вместе с тем входящее в уравнения (19) и (20) локальное производство энтропии содержит качественно новую информацию ($\sigma \geq 0$).

ПРИНЦИП МИНИМУМА ПОЛНОГО ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ В АВТОВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Полное производство энтропии в системе есть интеграл $P = \int_V \sigma dV$. Для одномерной задачи (13)–(16) P — интеграл от (20) по пространственной переменной x :

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma[\theta(x), y(x)] dx =$$

$$\begin{aligned} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{c_p R y^2}{\lambda M (1 - \theta) \theta} + \right. \\ \left. + \frac{R}{M} \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1 - \theta)}{\theta} \right] K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right] \right\} dx. \quad (21) \end{aligned}$$

Покажем, что полное производство энтропии в системе является положительно определенной ограниченной функцией.

Автоволновой структуре на фазовой плоскости (θ, y) соответствует сепаратрисная траектория, соединяющая особые (стационарные) точки системы уравнений [1, 6, 13, 19]. В системе (13), (14) имеются две особые точки — это точки пересечения нуль-изоклин уравнения (13) $y = 0$ и (14)

$$y = \frac{\lambda}{m c_p} K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right]. \quad (22)$$

Одна из них, определяемая условиями при $x \rightarrow +\infty$, является седловой. Как видно из (22), эта особая точка соответствует условиям термодинамического равновесия реакционной смеси, когда $A = 0$ и $v(a, T) = 0$. Другая особая точка соответствует $T = 0$, когда скорость реакции согласно закону Аррениуса строго равна нулю — это неустойчивый узел с вырождением. Матрица линеаризованной системы (13), (14) в окрестности неустойчивого узла имеет нулевое и положительное собственные числа. Так как сепаратрисная траектория соединяет седловую особую точку $(\theta_\infty, 0)$ с неустойчивым узлом, то система (13), (14) может иметь однопараметрическое семейство автоволновых решений с параметром m . Заметим, что расширение диапазона температур до $T = 0$ с целью анализа поведения динамической системы является допустимым с математической точки зрения [20]. При этом фазовый портрет системы не зависит от накладываемых граничных условий, которые могут как совпадать с особой точкой системы (при $x \rightarrow +\infty$), так и не совпадать (при $T_0 \neq 0$).

Автоволновые решения задачи (13)–(16) будем искать в классе гладких ограниченных функций. Анализ (20) показывает, что для таких решений σ является положительно определенной ограниченной функцией от θ и y . Причем при $x \rightarrow \pm\infty$ $\sigma_q \rightarrow 0$ и $\sigma_d \rightarrow 0$, так как связанные с ними термодинамические силы и потоки (градиенты температуры и концентрации) стремятся к нулю. При $x \rightarrow +\infty$ также

$\sigma_{ch} \rightarrow 0$, так как в условиях термодинамического равновесия (в седловой особой точке) $A = 0$, $v = 0$. При $x \rightarrow -\infty$ ($T \rightarrow 0$) $\sigma_{ch} \rightarrow 0$, в чем нетрудно убедиться, подставив (3), (4) в (19) и найдя соответствующий предел:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{Av}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{R}{M} \ln \left(k \left(\exp \frac{q}{RT} \right) \frac{p_A}{p_B} \right) \times \\ \times k_0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \rho_A \left[1 - \frac{p_B}{p_A k \exp(q/RT)} \right] = 0.$$

Следовательно, при $x \rightarrow +\infty$ $\sigma \rightarrow 0$ и полное производство энтропии в системе P для автоволновых (ограниченных) решений модели является положительно определенной ограниченной функцией.

Задача (13)–(16) не имеет строгих аналитических решений. К тому же условия (15) соответствуют особой точке системы только тогда, когда $T_0 = 0$. В реальных условиях $T_0 \neq 0$, поэтому точка при $x \rightarrow -\infty$ не является стационарной. Наличие «лишних» граничных условий в сочетании с процедурой «обрезки» скорости реакции [13–15], в принципе, позволяет определить массовую скорость горения (собственное значение задачи). Однако процедура «обрезки» вводится как аксиома, которая не опирается на какой-либо физический закон.

В теории динамических систем [6, 19] часть полной траектории, включающая в себя одну из особых точек, называется полутраекторией. Для произвольно выбранного значения m можно численно построить входящую в равновесную точку $(\theta_\infty, 0)$ сепаратрисную полутраекторию, интегрируя систему (13), (14) в направлении, противоположном направлению векторного поля («в обратном времени») [8–11, 20]. Отметим, что при интегрировании «в обратном времени» условие (15) не используется и ограничение на начальную температуру T_0 не накладывается, но формально заданные при $x \rightarrow +\infty$ параметры системы наполняются физическим смыслом лишь при фиксировании условий (15).

Расчеты выполнялись при следующих значениях параметров, взятых из работы [11]: $c_p = 1$ кДж/(кг·К); $E = 100$ кДж/моль; $Q = 10^3$ кДж/кг; $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $p = 10^5$ Па; $\lambda = 0,05$ Вт/(м·К); $\rho = 0,0249$ кг/моль; $k_0 = 5 \cdot 10^{10}$ с⁻¹. Так как в теории горения предполагается, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов, и давление

газа считается постоянным ($p = \rho RT/M = \text{const}$), то при $T_0 = 300$ К и $p = 10^5$ Па получим $\rho_0 = 1$ кг/м³. Массовую долю реагента А при входных условиях полагали равной $a_0 = 0,99$, а предэкспоненциальный множитель константы равновесия — $k = 1$. При этих значениях параметров расчет термодинамического равновесия показывает, что за фронтом горения массовая доля реагента А будет равна $a_\infty = 0,07766$, а $\theta_\infty = 0,92234$. В силу термодинамических ограничений количество прореагировавшего вещества m_c и собственное значение задачи m связаны уравнением $m_c = m(a_0 - a_\infty)$, поскольку в исходной реакционной смеси присутствует продукт горения, а в прореагировавшей смеси — исходный реагент А. Для всех полутраекторий на интервале $\theta_0 \leq \theta < \theta_\infty$ ($x_0 \leq x < +\infty$) вычисляли интегральный материальный баланс (количество прореагировавшего вещества):

$$m_c = \int_{x_0}^{+\infty} v[\theta(x)] dx, \quad (23)$$

где x_0 определялось условием $\theta = \theta_0$.

Вычислительные эксперименты показали, что для интегральных кривых, которые пересекают прямую $\theta = \theta_0$ вдали от нуль-изоклины, материальный баланс (23) не выполняется. Для тех полутраекторий, которые приблизились к нуль-изоклинам при $\theta \geq \theta_0$, материальный баланс выполняется с высокой точностью. Такими же качественными свойствами обладали решения, полученные в работе [11], поэтому мы не будем останавливаться на их детальном анализе.

Полное производство энтропии в системе для всех полутраекторий рассчитывалось на интервале $x_0 \leq x < +\infty$ по формуле (21). Анализ полученных результатов показал, что P является функционалом на полутраекториях, который обладает экстремальными свойствами. Причем, так же как и в [11], функционал P линейно зависит от m и достигает минимального значения для единственного физически содержательного решения задачи, которое можно отыскать с помощью искусственного приема «обрезки» скорости реакции при низких температурах [13–15].

На рис. 1 (кривая 2) показано автоволновое решение задачи на фазовой плоскости (θ, y) , а на рис. 2 — соответствующие профили θ и рас-

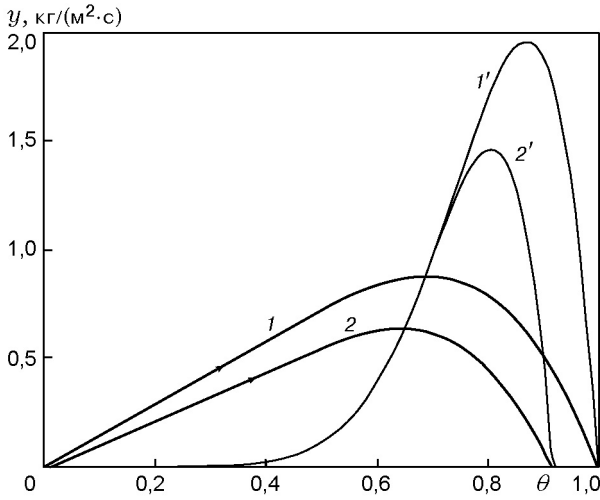


Рис. 1. Траектории системы уравнений (13), (14) на фазовой плоскости при $T_0 = 300$ К и различных значениях параметров:

1 — $a_0 = 0,99$, $k = 1$ ($\theta_\infty = 0,92234$), $m = 1,138035$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), 2 — $a_0 = 0,999999$, $k = 10^4$ ($\theta_\infty = 0,999999$), $m = 1,462077$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), 1', 2' — нуль-изоклины уравнения (14)

считанные по (20) функции распределения локального производства энтропии по x . При численном поиске минимума $P(m)$ скорость волны горения варьировали с высокой точностью. Так, для решения, представленного кривой 2 на рис. 1, ограничились значением $m = 1,138035$ ($m_c = 1,038273$) кг/($\text{м}^3 \cdot \text{с}$). При этом значение функционала составило $P = 1,672$ кВт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$).

Таким образом, полученные результаты позволяют сформулировать вариационную задачу для расчета автоволн ламинарного горения:

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{c_p}{\lambda} y,$$

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right],$$

$$P = \int_{x_0}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_a + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{c_p R y^2}{\lambda M (1 - \theta) \theta} + \frac{R}{M} \ln \left[\frac{K_p(\theta)(1 - \theta)}{\theta} \right] \times \right. \\ \left. \times K(\theta) \left[1 - \frac{\theta}{\varphi(\theta)} \right] \right\} dx \rightarrow \min,$$

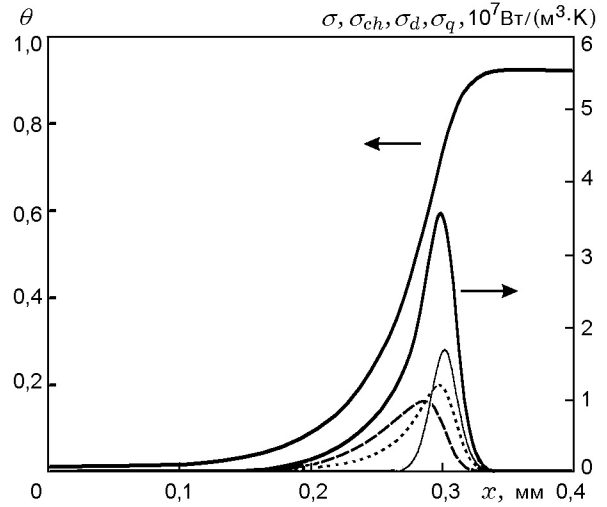


Рис. 2. Профили безразмерной температуры θ (степени превращения) и функции распределения σ (толстая сплошная линия), σ_{ch} (тонкая сплошная линия), σ_d (пунктирная линия), σ_q (штриховая линия) по пространственной переменной при $T_0 = 300$ К, $a_0 = 0,99$, $k = 1$ ($\theta_\infty = 0,92234$), $m = 1,138035$ кг/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$)

$$x = x_0 : \quad \theta = \theta_0, \\ x \rightarrow +\infty : \quad \theta \rightarrow \theta_\infty, \quad y \rightarrow 0.$$

Справедлива следующая

Л е м м а. Полное производство энтропии в неравновесной системе определяется произведением массовой скорости горения на разность удельных энтропий реакционной смеси при входных и выходных условиях.

Д о к а з а т е л ь с т в о. Подставляя (20) в (21), находим

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} d(ms + J_S) = ms \Big|_{-\infty}^{+\infty} + J_S \Big|_{-\infty}^{+\infty}. \quad (24)$$

Из граничных условий (15), (16) следует, что поток энтропии J_S , обусловленный теплопроводностью и диффузией реагентов, при $x \rightarrow \pm\infty$ равен нулю. Так как удельная энтропия смеси является функцией только параметров состояния ($s(T, p, a)$), то из (24) получаем

$$P = m[s(\theta_\infty, p) - s(\theta_0, p)] = m\Delta s = \\ = m(\Delta s_{ch} + \Delta s_q + \Delta s_{mix}), \quad (25)$$

где $\Delta s_{ch} = -\Delta S_T^0 \Delta a = R/M \ln k(\theta_\infty - \theta_0)$, $\Delta s_q = c_p \ln(1 + (\theta_\infty - \theta_0)T_{ad}/T_0)$, $\Delta s_{mix} = R/M[(1 - \theta_0) \ln(1 - \theta_0) + \theta_0 \ln \theta_0 - (1 - \theta_\infty) \ln(1 -$

$\theta_\infty) - \theta_\infty \ln \theta_\infty]$ — приращения удельной энтропии, обусловленные химической реакцией, изменением температуры, смещением реагентов соответственно. Следовательно, полное производство энтропии в системе является линейной функцией от собственного значения задачи.

Следствие. При фиксировании параметров системы, ответственных за состояние реакционной смеси при граничных условиях, приращение удельной энтропии будет неизменным. Варьирование оставшихся параметров системы будет приводить к разным решениям задачи, для которых в силу (25) линейная зависимость $P(m)$ будет одной и той же, т. е. эти решения будут лежать на одной прямой.

Рассмотрим условия, при которых возможно сопоставление результатов расчетов с учетом и без учета обратимости химической реакции. Как известно, значение константы равновесия реакции определяет равновесную концентрацию реагента А. Если значение этой константы велико, то равновесная концентрация реагента А будет мала, и обратимость реакции будет существенно влиять на ее скорость лишь непосредственно вблизи кривой термодинамического равновесия. Причем интегральные теплофизические характеристики процесса горения при малых равновесных концентрациях реагента А практически остаются без изменения. Так как химическое превращение во фронте волны горения протекает в узкой реакционной зоне при высоких температурах, то характер поведения динамической системы, ее фазовый портрет и профили θ (температуры и степени превращения) по x не должны зависеть от наличия члена обратимости в кинетическом уравнении (3).

Для сопоставления результатов решения задачи в классической постановке [11] с задачей, учитывающей обратимый характер протекания химической реакции, значение концентрации реагента А при входных условиях полагаем равным $a_0 = 0,999999$, а $k = 10^4$. При этих значениях параметров и $T_0 = 300$ К концентрация исходного реагента за фронтом горения в условиях термодинамического равновесия будет равна $a_\infty = 10^{-5}$ ($\theta_\infty = 0,99999$). Таким образом, выбранные входные и выходные значения параметров близки к их значениям в работе [11]. Вычислительные эксперименты показали, что найденные решения в этих задачах также совпадают. На рис. 1 (кривая 1) показана траектория системы уравнений (13),

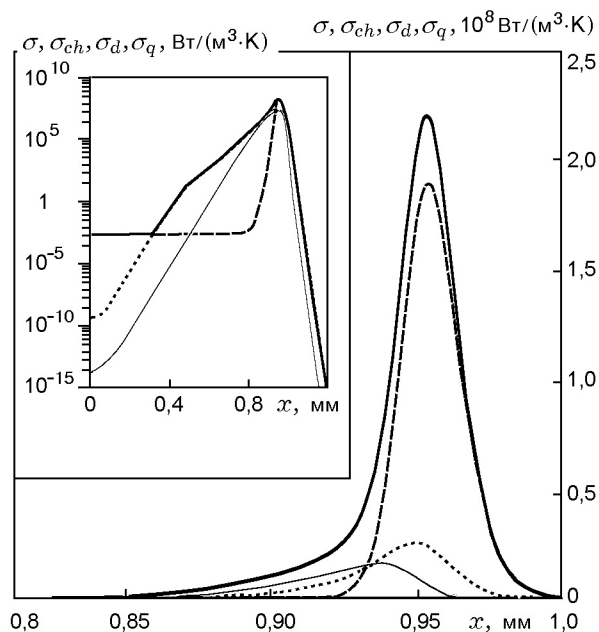


Рис. 3. Функции распределения σ (толстая сплошная линия), σ_{ch} (штриховая линия), σ_d (пунктирная линия), σ_q (тонкая сплошная линия) по пространственной переменной при $T_0 = 300$ К, $a_0 = 0,999999$, $k = 10^4$ ($\theta_\infty = 0,99999$), $m = 1,462077$ кг/(м²·с)

(14) на фазовой плоскости (θ, y) , которая практически совпадает с результатами аналогичных расчетов в работе [11] (см. рис. 1 в [11]). Значение массовой скорости горения, определенное с учетом обратимого характера протекания реакции, равно $m_1 = 1,462077$ ($m_{c,1} = 1,462061$) кг/(м²·с), а полное производство энтропии $P = 6,633$ кВт/(м²·К). В работе [11] было получено $m_1 = 1,4621184$ кг/(м²·с) и $P = 2,144$ кВт/(м²·К). Отметим, что в работе [11] не учитываются производство энтропии, обусловленное диффузией реагентов, и приращение энтропии за счет смешения реагентов.

На рис. 3 приведены рассчитанные по уравнению (20) в сопоставимых с [11] условиях функции распределения σ и ее слагаемых σ_q , σ_d и σ_{ch} по координате x . Видно, что эти функции распределения имеют ярко выраженные максимумы. Максимум σ_{ch} расположен, естественно, в зоне горения, а максимумы σ_q и σ_d — в передней части фронта перед зоной горения. На рис. 4 приведены зависимости полного производства энтропии в системе от массовой скорости горения. Одному набору параметров состояния соответствуют пары зависимостей 1, 3

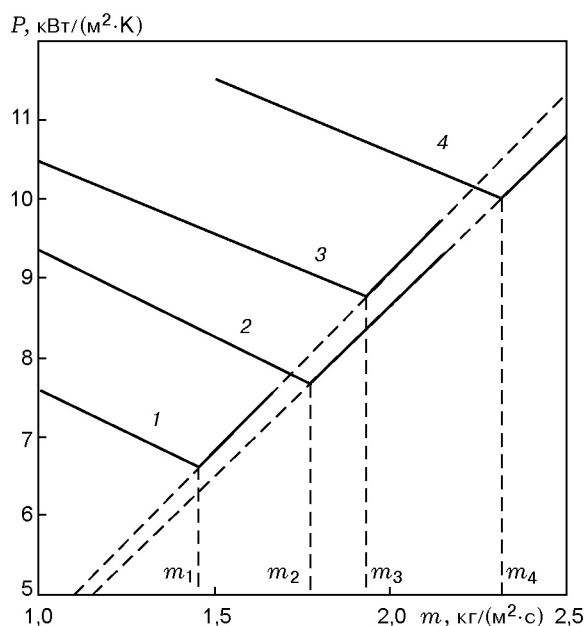


Рис. 4. Зависимость полного производства энтропии от массовой скорости горения:

1 — $E = 100$ кДж/моль, $T_0 = 300$ К, 2 — $E = 105$ кДж/моль, $T_0 = 400$ К, 3 — $E = 95$ кДж/моль, $T_0 = 300$ К, 4 — $E = 100$ кДж/моль, $T_0 = 400$ К; $m_1 = 1,462077$ кг/(м²·с), $m_2 = 1,77800$ кг/(м²·с), $m_3 = 1,93993$ кг/(м²·с); $m_4 = 2,317189$ кг/(м²·с)

и 2, 4. Правые ветви всех этих зависимостей достаточно точно описываются уравнением (25), хотя в системе (13), (14) при $T_0 \neq 0$ точка не является стационарной, численное интегрирование проводится на интервале $x_0 \leq x < +\infty$ и, следовательно, уравнение (25) строго не выполняется. Как видно из рис. 4, повышение входной температуры приводит к возрастанию массовой скорости горения и полного производства энтропии в системе, а увеличение энергии активации к их уменьшению.

Таким образом, сопоставление полученных данных с данными работы [11] показывает, что поведение динамических систем с учетом или без учета обратимого характера протекания химической реакции в сопоставимых условиях не приводит к изменению обычно рассматриваемых характеристик процесса. Практически не различаются массовые скорости горения, в то время как локальное и полное производство энтропии в системе различны.

Интересно заметить, что вклад отдельных слагаемых в приращение (полное производство) энтропии в системе может быть и отрицательным. Это не нарушает термоди-

намического ограничения на положительную определенность интегральной величины и подчеркивает возможность взаимной компенсации различных термодинамических потоков внутри системы. Так, при $a_0 = 0,999$ по уравнению (25) находим $\Delta s_{mix} = -2,594$ Дж/кг. При этом были определены значения массовой скорости горения $m_1 = 1,45673$ ($m_{c,1} = 1,45526$) кг/(м²·с) и полного производства энтропии $P = 6,599$ кВт/(м²·К).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены причины самоорганизации физико-химических процессов в открытой распределенной кинетической системе при протекании обратимой реакции. Построена неравновесная энтропия автоволн ламинарного горения, проведен качественный и численный анализ локального и полного производства энтропии. Численно показано, что полное производство энтропии в системе является функционалом на интегральных кривых. Доказана вспомогательная теорема о линейной зависимости функционала от скорости горения для всех математически равноправных решений задачи. Минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению задачи — автоволне ламинарного горения (пространственно-временной диссипативной структуре). Показано, что это же решение отыскивается с помощью процедуры обращения в нуль скорости реакции при низких температурах. Узость реакционной зоны и превращение подавляющего количества исходного реагента при максимальных температурах приводят к тому, что решение задачи (массовая скорость горения, профили температуры и концентрации реагентов) при практически полном превращении исходного реагента не зависит от обратимости химического превращения. В то же время локальное и полное производство энтропии в системе различно. Отметим, что выполняется только интегральная форма вариационного принципа ($P = \min$), а его локальная форма ($\sigma = \min$) не выполняется. Следовательно, протекающие во фронте волны процессы сопровождаются точной компенсацией термодинамических потоков на ограниченном интервале внутри системы, т. е. являются структурно устойчивыми. Как известно, полное производство энтропии (приращение энтропии) можно взять в качестве функции Ля-

пунова, обладающей потенциальными свойствами [21, 22]. Поскольку переходные процессы выхода на волну не рассматриваются, можно говорить только об устойчивости автоволн относительно скорости ламинарного горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г.** Автоволновые процессы в распределенных кинетических системах // *Успехи физ. наук.* 1979. Т. 128, № 4. С. 625–666.
2. **Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С.** Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме // *Бюл. МГУ. Сер. А.* 1937. Т. 1, вып. 6. С. 1–26.
3. **Fisher R. A.** The wave of advance of advantageous genes // *Ann. Eugenics.* 1937. V. 7. P. 335–369.
4. **Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.** К теории равномерного распространения пламени // *Докл. АН СССР.* 1938. Т. 19, № 9. С. 693–697.
5. **Зельдович Я. Б., Франк-Каменецкий Д. А.** Теория теплового распространения пламени // *Журн. физ. химии.* 1938. Т. 12, № 1. С. 100–105.
6. **Качественная теория динамических систем второго порядка** / А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон, А. Г. Майер. М.: Наука, 1966.
7. **Гленсдорф П., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
8. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика распространения тепловых волн в неподвижном слое катализатора // *Докл. АН.* 1998. Т. 359, № 4. С. 495–498.
9. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика тепловых волн в слое катализатора. Функционал автоволнового решения // *Физика горения и взрыва.* 2000. Т. 36, № 3. С. 51–59.
10. **Герасев А. П.** Термодинамическая теория автоволновых процессов в неподвижном слое катализатора // *Журн. физ. химии.* 2002. Т. 76, № 2. С. 221–226.
11. **Герасев А. П.** Неравновесная термодинамика автоволн ламинарного горения // *Физика горения и взрыва.* 2001. Т. 37, № 6. С. 13–21.
12. **Пригожин И., Дефэй Р.** Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
13. **Математическая теория горения и взрыва** / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
14. **Алдушин А. П., Луговой В. Д., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Условия вырождения стационарной волны горения // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 243, № 6. С. 1434–1437.
15. **Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992. С. 160.
16. **Баренблатт Г. И.** Подobie, автомодельность и промежуточная асимптотика. Л.: Гидрометеоиздат, 1978.
17. **Де Гроот С., Мазур П.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
18. **Дьярмати И.** Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
19. **Баутин Н. Н., Леонтович Е. А.** Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.
20. **Герасев А. П., Чумакова Н. А.** Теория распространения медленных тепловых волн в слое катализатора при протекании обратимой реакции // *Физика горения и взрыва.* 1997. Т. 33, № 5. С. 52–61.
21. **Выродов И. П.** О природе экстремальных свойств неравновесных термодинамических систем и их диссипативных функционалов // *Журн. физ. химии.* 1988. Т. 62, № 4. С. 865–882.
22. **Выродов И. П.** Обобщение теоремы Онсагера и построение неравновесной энтропии в нелинейной феноменологической термодинамике необратимых процессов // *Журн. физ. химии.* 1998. Т. 72, № 2. С. 225–228.

*Поступила в редакцию 14/XII 2001 г.,
в окончательном варианте — 18/VI 2002 г.*