

## О КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ОДНОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Е.Г. Колесниченко<sup>1</sup>, Ю.Е. Горбачев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт механики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,  
Москва, 119992, Мичуринский проспект, 1

<sup>2</sup>Геолинк Текнолоджис, С.-Петербург

### Аннотация

Обсуждается вопрос об описании кинетики химических реакций в однотемпературных газовых смесях. Показано, что учет сильной зависимости скоростей высокопороговых реакций от малых возмущений функций распределения радикально меняет выражение для скорости производства компоненты смеси в химических реакциях. Для однотемпературной смеси получен общий вид этого выражения. Оно отличается от полученного на основе закона действующих масс. Кроме того, в нем появляются члены, пропорциональные пространственным производным газодинамических переменных.

### DESCRIPTION OF KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS IN ONE TEMPERATURE MIXTURES IS STUDIED

E.G. Kolesnichenko<sup>1</sup>, Yu.E. Gorbachev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University,  
Russia, Moscow, 119992

<sup>2</sup>Geolink Technologies, Russia, St. Petersburg

The reaction rate of high threshold reaction strongly depends on the small perturbations of distribution functions. It is shown that account of this fact leads to essential changes in the expression for the rate of production of mixture component in chemical reactions. The general form of this expression for one temperature mixture is obtained. It differs from those obtained on the base of mass action law. There emerge also the proportional to spatial derivatives of gas dynamic variables terms.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Напомним традиционный подход к формулировке газодинамических уравнений для химически реагирующих газов. Уравнение для плотности  $n_\alpha$  химической компоненты  $\alpha$  в низшем приближении записывается в виде

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial \tau} + \nabla \cdot \mathbf{u} n_\alpha = R_\alpha$$

$$R_\alpha = \sum_l v_{\alpha l} r_l$$

$$r_l = K_l^r \prod_\beta n_\beta^{v_\beta^r} - K_l^f \prod_\beta n_\beta^{v_\beta^f}$$

$$v_{\alpha l} = v_\beta^r - v_\beta^f$$

$$\frac{K_l^f}{K_l^r} = K_l^{(\pm)}$$

Здесь  $\mathbf{u}$  – среднemasсовая скорость течения;  $K_l^r$  и  $K_l^f$  – константы скоростей прямой и обратной элементарных реакций обратимой реакции  $l$ ;  $K_l^{(\pm)}$  – константа равновесия реакции  $l$ ;  $v_\beta$  – стехиометрические коэффициенты. Выражение для скорости производства ве-

щества  $\alpha$  в химических реакциях записывается на основе закона действующих масс в виде суммы скоростей элементарных реакций, которые имеют вид произведения плотностей реагентов на константу скорости реакции. Принципиально важной является вытекающая из закона действующих масс взаимная независимость реакций. Это позволяет с одной стороны считать константы скоростей характеристиками реагентов и табулировать их, а с другой стороны определять их из эксперимента последовательно, подбирая соответствующие условия. Обычно при формулировке газодинамических уравнений выдвигается гипотеза о локальном термодинамическом равновесии. Поэтому большинство исследователей считает, что константы скоростей равны соответствующим сечениям, усредненным по равновесному распределению. Назовем такие константы равновесными.

В то же время существует теория мономолекулярных реакций [1], никем не подвергаемая сомнению. Согласно ей константа скорости мономолекулярной реакции зависит от давления следующим образом. При низких давлениях она линейно возрастает с давлением, а затем выходит на горизонтальную асимптоту, которой соответствует ее равновесное значение. Таким образом, истинная константа скорости при низких давлениях может сколь угодно сильно отличаться от равновесной. Это объясняется сильной зависимостью кинетики высокопороговых реакций от малых возму-

щений равновесных функций распределения. Теория мономолекулярных реакций была развита для достаточно простых линейных моделей. Используемые в ней методы не допускали обобщения на случай произвольной реагирующей смеси. Поэтому сложилась и сохраняется парадоксальная на наш взгляд ситуация: с одной стороны признается, что константы скоростей не являются равновесными, а с другой стороны, вся физико-химическая газодинамика базируется на предположении об их равновесности.

Нами был разработан метод вывода газодинамических уравнений из кинетического уравнения Больцмана, обобщающий идеи теории мономолекулярных реакций [2].

Получающиеся газодинамические уравнения существенно отличаются от традиционных. В низшем (эйлеровском) приближении газодинамические уравнения для плотностей компонентов имеют вид

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} n_\alpha = R_\alpha$$

$$R_\alpha = R_\alpha^{(eq)} + R_\alpha^{(neq)} + R_\alpha^{(g)} \nabla \cdot \mathbf{u}$$

$$= R_\alpha^{(u)} + R_\alpha^{(g)} \nabla \cdot \mathbf{u}$$

Таким образом, источниковый член представляет собой сумму двух частей. Первая описывает кинетику химических реакций в пространственно однородной системе. Прежде чем перейти к его описанию отметим следующее. Мы не единственные, кто подчеркивает важность неравновесных эффектов. И.С. Заслонко с сотрудниками рассмотрели поведение пространственно однородных систем. Как с помощью простых моделей, так и экспериментально, они показали, что эти эффекты имеют общий характер и проявляются не только в мономолекулярных реакциях, но и в реакциях других типов. На эту тему было защищено несколько диссертаций, в частности И.С. Заслонко защитил докторскую диссертацию в Институте Химической Физики, где собрано большинство специалистов по химической кинетике. Никто из этих специалистов оспорить приведенные утверждения не смог, однако со смертью Заслонко работа в этом направлении остановилась.

Согласно нашему подходу неравновесная часть скорости реакции для пространственно однородной смеси имеет вид

$$R_\alpha^{(u)} = \sum_1 k_{\alpha l} v_l$$

Здесь  $k_{\alpha l}$  – функции от температуры и плотностей всех компонентов смеси. В отличие от традиционной формулы здесь сумма идет по всем реакциям, а не только по тем, в которых непосредственно участвует молекула сорта  $\alpha$ . Основное отличие заключается в том, что теперь «неравновесные константы скоростей» прямой и обратной реакций, которые (достаточно условно) можно определить как  $k_{\alpha l} K_l^+$  и  $k_{\alpha l} K_l^-$ , являются сложными функциями от температуры и концентраций всех компонентов смеси. При этом их отношение остается равным константе равновесия, то есть при равновесном составе скорость производства всех компо-

нент обращается в ноль. Общий вывод заключается в том, что кинетика химических реакций не описывается законом действующих масс.

Мы рассмотрели несколько конкретных модельных примеров [3]. Для мономолекулярных реакций наш метод приводит к формулам, практически (за исключением некоторых уточнений) совпадающим с результатами теории мономолекулярных реакций. Это дает нам основание утверждать, что наш метод является адекватным обобщением этой теории.

Для бимолекулярной, например обменной, реакции получается формула, в которой неравновесная константа скорости зависит от концентраций всех компонентов смеси.

В случае, когда молекула сорта  $\alpha$  участвует в двух параллельных реакциях, назовем их C и D, их скорости можно представить в виде  $R_C = R_C^{(0)} \Delta_C$  и  $R_D = R_D^{(0)} \Delta_D$ . Здесь индекс 0 обозначает реакцию в системе, в которой вторая реакция отсутствует, а множители  $\Delta$  описывают взаимное влияние параллельных реакций. В общем случае это весьма сложные функции температуры и концентраций, но здесь достаточно сказать, что в пределе низких давлений, то есть в «неравновесной области»,  $\Delta$  может обращаться в ноль. Традиционный подход к последовательному экспериментальному определению констант заключается в следующем. (1) Подбираются условия, в которых одна из реакций отсутствует, и определяется константа оставшейся реакции. (2) С помощью найденной константы определяется константа другой реакции. Приведенный пример показывает, что такой подход не адекватен.

Остановимся кратко на пространственно неоднородных эффектах. Проведенные нами оценки показывают, что член, пропорциональный дивергенции скорости, может иметь тот же порядок, что и скорость реакции в пространственно однородной системе. Довольно давно совместно с В.К. Душиным, были проведены расчеты течения в сопле, как с учетом, так и без учета неравновесного слагаемого. Как известно, течение реагирующего газа можно разбить на три области. В одной из них реакции равновесны, в другой заморожены. Точность описания областей равновесных и замороженных реакций не зависит, на первый взгляд, от точности задания кинетики реакций. Только в третьей области, где характерное время реакции сравнимо с характерным временем течения, естественно ожидать существенной роли рассматриваемой поправки. Для течения в сопле с хорошей точностью можно считать, что третья область стягивается в точку – точку замораживания реакции. У нас получилось, что, при учете члена с дивергенцией. Точка замораживания сдвигается, но так, что на выходе концентрации реагентов в обоих расчетах почти совпадают. Таким образом, в концентрациях на выходе из сопла наблюдаемого эффекта не видно. В результате мы не стали доводить эту работу до публикации. Позже стало ясно, что наблюдаемый эффект заключается в ином. Дело в том, что как оказалось в «равновесной» области, вследствие наличия члена с дивергенцией, состав смеси существенно отличается от локально равновесного. Если бы мы, например, считали излучение смеси, мы бы вероятно получили существенный эффект.

Отметим также, что в следующем, навье-стоксовском, приближении в этих скоростях реакций появляется скалярная билинейная комбинация градиентов газодинамических переменных, что радикально меняет описание молекулярного переноса. Так, например, совместно с Г.Я.Герасимовым были получены оценки коэффициента при  $\Delta T$  и сравнены с коэффициентом теплопроводности в уравнении для температуры. Они оказались одного порядка [4]. Лет тридцать назад велись активные обсуждения того, что даже ошибка в коэффициенте вязкости на 20% может изменить вывод о том, сгорит ли спускаемый аппарат или нет. А тут ошибка в разы в коэффициенте теплопроводности! И опять тишина...

Мы, разумеется, не утверждаем, что вся физико-химическая кинетика неверна. Более того, есть основания полагать, что в обычных условиях – умеренных температурах и давлениях порядка атмосферного – традиционный подход может быть вполне адекватен. Однако при малых давлениях и высоких температурах, то есть в тех условиях, которыми интересуются в области космических исследований, на основании сказанного выше мы утверждаем, что весь традиционный подход нуждается в радикальном пересмотре. Мы не утверждаем даже, что и здесь неравновесные эффекты всегда важны – этот вопрос абсолютно не исследован. Но вся беда в том, что мы не знаем заранее, когда ими можно пренебречь.

Речь о неравновесных эффектах идет уже много лет. Не смотря на принципиальность вопроса, никакой реакции от научного сообщества не следует! Мы объясняем это следующим обстоятельством. До сих пор считается, что дело кинетиков предлагать правильные константы скоростей, а газодинамиков – рассчитывать конкретные течения. Это вполне тупиковый путь. Определение констант превратилось почти что в отрасль промышленности, но, несмотря на затраченные громадные усилия, подавляющее большинство констант известно только с точностью до порядка величины. Уже отсюда должны были возникнуть сомнения в правильности самой постановки задачи. Как показывает все сказанное выше, ожидать от кого бы то ни было формулировки универсальной модели не приходится, и для каждой конкретной системы требуется строить свою конкретную модель.

Ситуация вполне аналогична той, которая возникла при появлении понятия коэффициентов переноса. Тогда тоже могла возникнуть мысль табулировать все интересующие практику коэффициенты, и, возможно, такие попытки были. Только с появлением кинетической теории стало ясно, что сделать это невозможно, и сейчас табулируют интегралы столкновений, а описание процессов переноса строят с их помощью на основе решения интегральных уравнений метода Чепмена – Энскога. Причем делают это сами газодинамики. Мы считаем, что так же нужно действовать и при описании кинетики физико-химических процессов. Эта работа требует усилий больших коллективов. Поэтому мы обращаемся к тем, кто занимается или собирается заниматься этой проблемой. Подход к делу нужно менять и самим строить газодинамические уравнения для рассматриваемых систем.

Заметим, что основной задел в этом направлении уже сделан. Интегральные уравнения сформулированы. Сотрудник Института Механики М.Ю. Погосбеян разработал комплекс программ [5], позволяющий, в принципе, поставить на поток расчет необходимых интегралов столкновений, так что поставленная задача представляется вполне выполнимой.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. П. Робинсон, К. Холбрук. Мономолекулярные реакции. М.: Мир, 1975.
2. E.G. Kolesnichenko, Y.E. Gorbachev Applied Mathematical Modeling, v. 34, N 12, 2010, pp. 3778–3790.
3. E.G. Kolesnichenko, Yu.E. Gorbachev. Impact of vibrational non-equilibrium on chemical reaction rates//Physical-chemical kinetics in gas dynamics, 2011, v. 12, URL: <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2011-06-16-001.pdf>
4. Г.Я. Герасимов, Е.Г. Колесниченко. Явления переноса в неравновесном диссоциирующем газе.// Известия АН СССР. Механика жидкости и газа. N 5, 1983. С. 159–166.
5. М.Ю. Погосбеян, С.А. Лосев. Исследование реакции  $CO + N \rightarrow CN + O$  методом квазиклассической траектории с использованием вычислительного комплекса “MD Trajectory”// Хим. Физика 2003, v.22, N 6, pp.33–46.