ВАРИАНТ ОПИСАНИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ^{1,2}КНЯЗЕВА А. Г.¹ Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

АННОТАЦИЯ. В работе предложено обобщение уравнения химической кинетики за счет явного введения времени релаксации для скорости химической реакции. В результате для скорости накопления продукта химической реакции получается уравнение второго порядка. Представлены простые примеры, иллюстрирующие возникающие новые особенности. Для изотермических условий, если характерное время химического превращения много меньше, чем время релаксации, могут наблюдаться колебательные режимы превращения. В модели стационарного распространения фронта экзотермической реакции выявлена неединственность стационарного режима. В частной модели инициирования реакции тепловым импульсом с поверхности проиллюстрировано несоответствие скорости накопления продукта скорости собственно химической реакции.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: время релаксации реакции, неравновесные условия, неединственность режимов превращения.

ВВЕДЕНИЕ

Математическая теория химической кинетики, имеющая фундаментальную термодинамическую основу, к настоящему времени хорошо разработана [1 – 4]. Однако в подавляющем большинстве современных блестящих обобщений термодинамики на неравновесные условия и сложные среды, а также в различных приложениях не уделяется особого внимания особенностям собственно кинетики химических реакций в неравновесных условиях. Например, в [5, 6] и других работах автора особенности фазовых переходов связываются исключительно с нелокальностью процессов переноса. В одной из разновидностей метода фазового поля [7 – 9] с гиперболическим уравнением Аллена-Кана (Cahn–Allen) при моделировании кристаллизации и фазообразования кинетические явления не обсуждаются. В фундаментальной монографии [10] химические реакции при наличии пластической деформации обсуждаются практически в равновесном приближении. Автора работ [11, 12] более интересуют приложения термодинамики к механике. Тем не менее в статье [13] он предпринимает попытку проанализировать влияние на скорость реакции иных термодинамических сил. В монографии [14] все особенности химических и биологических систем опять связываются преимущественно с процессами переноса. Рассуждая об определении химического сродства и его тензорной природе, авторы [15, 16] оперируют обычными диффузионными и кинетическими уравнениями.

Тем не менее в отдельных публикациях имеются попытки обобщить идеи расширенной термодинамики на химические реакции [17, 18], что может представлять интерес для различных приложений.

В настоящей работе предлагается простое обобщение уравнения для скорости химической реакции с явным введением времени релаксации. Для иллюстрации аналогии с известными законами нелокальной термодинамики во втором разделе статьи представлены уравнения для потоков тепла и массы, учитывающие перекрестные эффекты. В третьем разделе обосновывается новое уравнение для скорости реакции. Появляющиеся особенности в кинетических закономерностях иллюстрируются на примерах в четвертом разделе статьи.

ОБОБЩЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ДИФФУЗИИ С ПЕРЕКРЕСТНЫМИ ЭФФЕКТАМИ

В последние годы для макроскопического описания неравновесных и быстропротекающих процессов широкое применение нашли модели, включающие обобщенный закон Фурье

$$\tau_q \dot{\mathbf{q}} + \lambda \nabla T = -\mathbf{q}, \quad (1)$$

где

$$\dot{\mathbf{q}} \equiv \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{q},$$

τ_q – время релаксации теплового потока, $\mathbf{q}$ – вектор плотности теплового потока, $\mathbf{u}$ – вектор скорости.

Например, соотношение (1) более приемлемо при описании неравновесного процесса переноса тепла в ударной волне, при кратковременных лазерных воздействиях, чем обычный закон Фурье:

$$\mathbf{q} = -\lambda \nabla T. \quad (2)$$

Соотношение, аналогичное (1), имеет место и в теории диффузии

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}} + D \rho \nabla C = -\mathbf{J}, \quad (3)$$

где τ_D – время релаксации потока массы (диффузионного потока), $\mathbf{J}$ – вектор плотности диффузионного потока, и носит название обобщенного закона Фика.

В литературе имеются и иные обобщения [19 – 22] уравнений для потоков.

При совместном протекании диффузии и теплопроводности появляются такие механизмы переноса как термодиффузия (эффект Соре) и диффузионная теплопроводность (эффект Дюфора), что приводит к обобщенным законам вида [23]

$$\tau_q \dot{\mathbf{q}} + \lambda \nabla T + D Q_D \nabla C = -\mathbf{q}; \quad (4)$$

$$\tau_D \dot{\mathbf{J}} + \rho D \nabla C + C D S_T \rho \nabla T = -\mathbf{J}, \quad (5)$$

где

$$D = D^0 \left(1 + \frac{m_1 C}{m_2 (1 - C)} \right), \quad D^0 = D_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right),$$

$S_T = D_T / D$ – коэффициент Соре; D_T – коэффициент термодиффузии,

$$Q_D = \frac{\rho R T^2}{m_1} S_T \left(1 + \frac{m_1 C}{m_2 (1 - C)} \right) -$$

теплота переноса; m_1, m_2 – молярные массы диффузанта и основного вещества (в котором идет диффузия); D_0, E – предэкспонент и энергия активации диффузии.

В общем случае уравнения для потоков (4) и (5) – нелинейные и содержат всего три независимых физических коэффициента. Однако в различных приложениях пренебрегают одним из нелинейных эффектов или полагают, что все коэффициенты переноса – постоянные, но независимые величины. Подобные упрощения позволяют строить точные и приближенные аналитические решения, полезные для качественного анализа процессов и при отладке компьютерных программ. Подставляя (4) и (5) в уравнения баланса

$$c \rho \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q}; \quad (6)$$

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}, \quad (7)$$

и полагая, что плотность можно считать постоянной, придем к системе уравнений

$$c\rho \left[\tau_q \frac{d^2 T}{dt^2} + \frac{dT}{dt} \right] = \nabla \cdot \lambda \nabla T + \nabla \cdot D Q_D \nabla C;$$

$$\tau_D \frac{d^2 C}{dt^2} + \frac{dC}{dt} = \nabla \cdot [D \nabla C] + \nabla \cdot [C D S_T \nabla T].$$

Для неподвижной среды полные производные по времени можно заменить на частные.

Если процессы переноса сопровождаются химическими реакциями, то в соответствующих уравнениях баланса появляются источниковые слагаемые, отражающие изменение концентрации диффузанта в объеме вследствие реакции и соответствующий тепловой эффект реакции:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + Q_{ch} W(T, C); \quad (8)$$

$$\rho \frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J} - W(T, C), \quad (9)$$

где $W(T, C)$ – скорость химической реакции, приводящей к изменению концентрации диффузанта; Q_{ch} – тепловой эффект реакции.

Более общие модели диффузии в деформируемых твердых средах учитывают сопутствующие напряжения и деформации и их влияние на процессы переноса. В этом случае говорят о термоупругой диффузии; термовязкоупругой диффузии и т.д. и обобщенных моделях. Уравнения (8), (9) следует дополнить уравнением баланса для продукта реакции.

Для конкретизации функции $W(T, C)$ можно использовать экспериментально установленные законы или независимые теории. Однако для неравновесных условий это требует дополнительного обсуждения.

НЕРАВНОВЕСНАЯ КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Обобщение функции скорости реакции на неравновесные условия может быть основано на простых термодинамических обобщениях. Из термодинамики известно, что истинной термодинамической переменной для вещества, способного к химическому превращению, является не концентрация данного компонента, а координата реакции ξ . Обобщенной термодинамической силой в этом случае является химическое сродство этой реакции A . Выбирая в качестве независимых переменных температуру T , компоненты тензора напряжений σ_{ij} и ξ , запишем уравнение Гиббса в виде

$$dg = -\eta dT - \varepsilon_{ij} d\sigma_{ij} - A d\xi, \quad (10)$$

где g – локальная энергия Гиббса, η – локальная энтропия,

$$A = \left(\frac{\partial g}{\partial \xi} \right)_{\sigma, T} = - \sum_{k=1}^n g_k \nu_k,$$

g_k – химические потенциалы компонентов, участвующих в реакции, ν_k – стехиометрические коэффициенты. По определению,

$$g = \sum_{k=1}^n g_k C_k,$$

где C_k – массовые концентрации компонентов.

Согласно основным положениям термодинамики необратимых процессов [24], скорость химической реакции пропорциональна химическому сродству

$$W = \frac{d\xi}{dt} = -L \frac{A}{T}, \quad (11)$$

что корректно для процессов, близких к состоянию равновесия, однако в большинстве случаев не выполняется (т.е. потоком является скорость реакции, а сродство – обобщенной силой; в то же время для теплопроводности и диффузии обобщенные силы пропорциональны градиенту температуры и химического сродства). В термодинамике термодинамические потоки $\mathbf{q}$, $\mathbf{J}$ линейно связаны с сопряженными им термодинамическими силами, а (1) и (3) есть обобщения линейных законов на неравновесные и быстропротекающие процессы. Примем, что данные утверждения корректны и для скоростей химических реакций. Тогда обобщением (11) на неравновесные процессы, аналогично (1) и (3), будет соотношение вида

$$W = -L \frac{A}{T} - \tau_R \dot{W}, \quad (12)$$

где τ_R – время релаксации химической реакции, L – кинетический коэффициент. Подобное обобщение предложено и в [17, 18].

Дальнейшая модификация уравнения для скорости будет зависеть от определения скорости и химического сродства реакции.

В простейшем случае, полагая, что в равновесных условиях скорость реакции есть известная функция температуры и состава $W = \Phi(T, C_k)$, вместо (12) запишем

$$\tau_R \frac{dW}{dt} = \Phi(T, C_k) - W, \quad \frac{dW}{dt} = \frac{\partial W}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla W, \quad (13)$$

Заметим, что такой подход вполне соответствует представлениям расширенной термодинамики [10]. Рассмотрим простые примеры, иллюстрирующие особенности, появляющиеся в моделях с неравновесной кинетикой.

ПРОСТЫЕ ПРИМЕРЫ

1. ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Пусть в веществе протекает химическая реакция, которую можно описать простой схемой

«реагент – продукт реакции».

Тогда накопление продукта реакции будет следовать из кинетического уравнения

$$\frac{dC_p}{dt} = W(C_p, T). \quad (14)$$

Все «тонкие» физические процессы, определяющие механизм реакции на микроуровне, отражены в формально-кинетических параметрах, входящих в функцию $W(C_p, T)$.

Из (13) для концентрации единственного продукта реакции и (14) следует

$$\tau_R \frac{d^2 C_p}{dt^2} + \frac{dC_p}{dt} = \Phi(T, C_p). \quad (15)$$

Наиболее простым представляется анализ уравнения кинетики (15) при условии постоянства температуры. В этом случае мы имеем задачу

$$\tau_R \frac{d^2 C_p}{dt^2} + \frac{dC_p}{dt} = k_0 \Phi(C_p), \quad t = 0: C_p = 0, \quad \frac{dC_p}{dt} = 0. \quad (16)$$

В частном случае $\Phi(C_p)=1-C_p$ (что формально соответствует реакции первого порядка) замена переменных

$$z=1-C_p$$

переводит уравнение (15) в уравнение свободных колебаний

$$\frac{d^2z}{dt^2} + a \frac{dz}{dt} + bz = 0$$

или

$$\frac{d^2z}{d\xi^2} + 2\delta \frac{dz}{d\xi} + z = 0, \quad (17)$$

где

$$\delta = 1/(2\sqrt{k_0\tau_R}) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{t_{ch}}{t_r}}, \quad \xi = t/\sqrt{\tau_R t_{ch}}, \quad t_{ch} = k_0^{-1}.$$

Точные решения уравнения (17) хорошо известны [25]. Так, при условии $0 < \delta < 1$ общее решение уравнения (17) имеет вид

$$z = A \exp(-\delta\xi) \cos(\omega\xi + \alpha),$$

где $\omega = \sqrt{1-\delta^2}$, A и α – произвольные постоянные.

Используя начальные условия $z=1$, $\frac{\partial z}{\partial \xi} = 0$, найдем

$$\alpha = -\arctg\left(\frac{\delta}{\omega}\right); \quad A = \frac{1}{\cos \alpha}.$$

Возвращаясь к переменной t , запишем

$$z = A \exp\left(-\frac{t}{2\tau_R}\right) \cos\left(\frac{t}{2\tau_R} \sqrt{4k_0\tau_R - 1} + \alpha\right).$$

Это означает, что если характерное время химического превращения много меньше, чем время релаксации τ_R к состоянию равновесия, то могут наблюдаться колебательные режимы превращения.

В противоположной ситуации, когда $\delta > 1$, общее решение уравнения (17) записывается в виде

$$z = A \exp(k_1\xi) + B \exp(k_2\xi), \quad (18)$$

где $k_{1,2} = \frac{1}{2}(-\delta \pm \sqrt{\delta^2 - 1})$, $k_1 < 0$, $k_2 < 0$, а постоянные интегрирования находятся из начальных условий

$$A = \frac{k_2}{k_2 - k_1}, \quad B = \frac{k_1}{k_1 - k_2}.$$

Следовательно, в этом случае доля реагента z уменьшается со временем по обычному экспоненциальному закону.

Если температура не поддерживается постоянной, то возможен переход от одного режима превращения к другому, что определяется характером зависимости скорости превращения от температуры.

2. РЕШЕНИЕ В ФОРМЕ БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ

Пусть в веществе при нагреве может протекать химическая реакция, которую можно описать той же, что и выше, простой схемой. Из (8), (1) и (14) находим

$$c\rho\left[\tau_q\frac{d^2T}{dt^2}+\frac{dT}{dt}\right]=\nabla\cdot\lambda\nabla T+Q_{ch}\left[\frac{dC_p}{dt}+\tau_q\frac{d^2C_p}{dt^2}\right]. \quad (19)$$

В системе координат, связанной с фронтом реакции, движущимся влево, уравнения (15), (19) принимают вид

$$\begin{aligned} c\rho\left[\tau_q\left(\frac{\partial^2T}{\partial t^2}+2V_n\frac{\partial^2T}{\partial t\partial x}+V_n^2\frac{\partial^2T}{\partial x^2}\right)+\frac{\partial T}{\partial t}+V_n\frac{\partial T}{\partial x}\right]= \\ =\lambda\frac{\partial^2T}{\partial x^2}+Q_{ch}\left[\frac{\partial C_p}{\partial t}+V_n\frac{\partial C_p}{\partial x}+\tau_q\left(\frac{\partial^2C_p}{\partial t^2}+2V_n\frac{\partial^2C_p}{\partial t\partial x}+V_n^2\frac{\partial^2C_p}{\partial x^2}\right)\right]; \\ \tau_R\left(\frac{d^2C_p}{dt^2}+2V_n\frac{\partial^2C_p}{\partial t\partial x}+V_n^2\frac{\partial^2C_p}{\partial x^2}\right)+\frac{\partial C_p}{\partial t}+V_n\frac{\partial C_p}{\partial x}=\Phi(T,C_p). \end{aligned}$$

Тогда для нахождения решения в форме бегущей волны имеем задачу

$$\begin{aligned} \tau_R V_n^2 \frac{d^2 C_p}{dx^2} + V_n \frac{dC_p}{dx} = \Phi(T, C_p); \\ \tau_q V_n^2 \left[\rho c \frac{d^2 T}{dx^2} - Q_{ch} \frac{d^2 C_p}{dx^2} \right] + \rho c V_n \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q_{ch} V_n \frac{dC_p}{dx}; \\ \Phi(C_p) = z_0 (1 - C_p) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right); \end{aligned} \quad (20)$$

$x \rightarrow -\infty$: имеется только реагент, $C_p = 0$, $T = T_0$;

$x \rightarrow +\infty$: имеется только продукт реакции, $T = T_b$, $C_p = C_{pb}$.

В переменных

$$u = \frac{T_b - T}{T_b - T_0}, \quad \xi = \frac{V_n x}{\kappa_T}, \quad z = 1 - C_p \quad (21)$$

задача (20) принимает вид

$$s_1 \frac{d^2 z}{d\xi^2} + \frac{dz}{d\xi} = -\frac{\Phi(u, z)}{\gamma m}; \quad (22)$$

$$\frac{du}{d\xi} - s_2 \left[\frac{1}{\gamma \theta_0} \frac{d^2 z}{d\xi^2} - \frac{d^2 u}{d\xi^2} \right] = \frac{d^2 u}{d\xi^2} + \frac{1}{\gamma \theta_0} \frac{dz}{d\xi}; \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \xi \rightarrow -\infty: u = 1, z = 1; \\ \xi \rightarrow +\infty: u = u_b, z = z_b, \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\Phi(u, z) = z^n \exp\left[-\frac{u\theta_0}{1-\beta u}\right],$$

$$\gamma = \frac{c\rho RT_b^2}{E_0 Q}; \quad \beta = \frac{T_b - T_0}{T_b}; \quad \theta_0 = \frac{T_b - T_0}{RT_b^2} E_0;$$

$$s_1 = \frac{\tau_R V_n^2}{\kappa_T}; \quad s_2 = \frac{\tau_q V_n^2}{\kappa_T}; \quad m = \frac{V_n^2}{\kappa_T} \frac{1}{k_0 \gamma} \exp\left(\frac{E_0}{RT_b}\right), \quad \kappa_T = \frac{\lambda}{c\rho}.$$

Задача (22) – (24) представляет собой типичную задачу теории «горения», но содержит более сложное уравнение химической кинетики. Для $s_1 = s_2 = 0$ ее асимптотическое решение при условии малости параметра γ известно для различных кинетических функций. Так, в нулевом приближении по γ и для $n = 1$ имеем [26]

$$m = 1 + o(\exp(-1/\gamma)), \quad \gamma \ll 1. \quad (25)$$

В размерных переменных получаем

$$V_n^2 = V_{n0}^2 = \lambda_T k_0 \frac{RT_b^2}{EQ} \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right),$$

где для температуры продуктов справедливо

$$\gamma\theta_0 = 1 \text{ или } T_b = T_b^0 = T_0 + \frac{Q}{c_p}. \quad (26)$$

При условии $s_1 \neq 0$, $s_2 \neq 0$, приближенное решение задачи (18) – (20) в некоторых частных случаях также можно найти методом сращивания асимптотических разложений. Например, при условиях $s_1 \ll 1$, $s_2 \ll 1$ и $\gamma \ll 1$ задача имеет два решения, которые могут быть представлены в виде

$$m = m_1 = \frac{1-s_2}{s_2} (1 + o(\exp(-1/\gamma))) \gg 1 \quad (27)$$

и

$$m = m_2 = 1 + \frac{s_1}{s_2} \ln \left[\frac{1}{1 - \frac{2s_2}{\gamma m}} \right] + o\left(\exp(-1/\gamma), \left(\frac{s_1}{\gamma}\right)^2, \left(\frac{s_2}{\gamma}\right)^2\right). \quad (28)$$

Первое решение дает скорость распространения фронта превращения, определяемую величиной времени релаксации тепла. Второе решение отличается от известного в тепловой теории на малую величину порядка s_1/γ . Заметим, что в теории горения имеются примеры неединственности режимов превращения [27 – 29], имеющие иную физическую природу.

3. ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕПЛОМ ПОТОКОМ С ПОВЕРХНОСТИ

Задача об иницировании реакции потоком тепла включает систему уравнений

$$\begin{aligned} c_p \left[\tau_q \frac{d^2 T}{dt^2} + \frac{dT}{dt} \right] &= \nabla \cdot \lambda \nabla T + Q_{ch} \left[W + \tau_q \frac{dW}{dt} \right]; \\ \tau_R \frac{dW}{dt} &= \Phi(T, C_k) - W; \\ \frac{dC_p}{dt} &= W(C_p, T). \end{aligned}$$

Формально мы получили двухстадийную кинетику реакции. «Псевдовещество» W производится в первой реакции, а тратится во второй; вещество C_p производится во второй реакции. Если поток тепла распределен вдоль поверхности однородно, придем к одномерной задаче. Одномерное уравнение теплопроводности принимает вид

$$c_p \left[\tau_q \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \frac{\partial T}{\partial t} \right] = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_{ch} \left[W + \tau_q \frac{\partial W}{\partial t} \right].$$

Перейдем к безразмерным переменным

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_* - T_0}; \quad \tau = \frac{t}{t_*}; \quad \xi = \frac{x}{x_*}, \quad \bar{W} = \frac{W}{W_*},$$

где

$$T_* = T_0 + \frac{Q_{ch}}{c\rho}; \quad t_* = \frac{c\rho RT_*^2}{EQ_{ch}z_0} \exp\left(\frac{E}{RT_*}\right); \quad x_* = \sqrt{\kappa t_*}; \quad \kappa = \frac{\lambda}{c\rho}; \quad W_* = z_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right).$$

Получаем следующие уравнения

$$\tau_q \frac{\partial^2 \theta}{\partial \tau^2} + \frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \theta_0^{-1} \left[\bar{W} + \tau_q \frac{\partial \bar{W}}{\partial \tau} \right] \quad (29)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \theta_0^{-1} \bar{W}, \quad (30)$$

$$\tau_R \frac{\partial \bar{W}}{\partial \tau} = \bar{\Phi}(C_p, \theta) - \bar{W}, \quad (31)$$

где

$$\bar{\Phi}(C_p, \theta) = (1 - C_p) \exp\left[\frac{\theta - 1}{\theta + \sigma} \frac{1}{\beta}\right].$$

Граничные и начальные условия имеют вид:

$$\tau = 0: \quad \theta = 0; \quad C_p = 0; \quad \bar{W} = 0;$$

$$\xi = 0: \quad \bar{q} = \bar{q}_0;$$

$$\xi = \infty: \quad \bar{q} = 0.$$

$$\tau_q \frac{\partial \bar{q}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \theta}{\partial \xi} - \bar{q}. \quad (32)$$

Задача содержит следующие параметры:

$$\theta_0^{-1} = \gamma = \frac{c\rho RT_*^2}{EQ_{ch}}; \quad \sigma = \frac{T_0}{T_* - T_0} = (\beta\theta_0)^{-1} - 1; \quad \beta = \frac{RT_*}{E}; \quad \tau_q = \frac{t_q}{t_*}; \quad \tau_R = \frac{t_R}{t_*}; \quad \bar{q}_0 = \frac{q_0 x_*}{\lambda(T_* - T_0)}.$$

Если задан постоянный поток тепла слева, то

$$\xi = 0: \quad -\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \bar{q}_0 \quad \text{и} \quad \xi = \infty: \quad \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0.$$

Из (30) и (31) находим уравнение второго порядка

$$\tau_R \frac{\partial^2 C_p}{\partial \tau^2} + \frac{\partial C_p}{\partial \tau} = \gamma \bar{\Phi}(C_p, \theta).$$

Для математической корректности задачи следует принять:

$$\bar{\Phi}(C_p, \theta) = \begin{cases} 0, & \theta < \theta_c; \\ (1 - C_p) \exp\left[\frac{\theta - 1}{\theta + \sigma} \frac{1}{\beta}\right], & \theta \geq \theta_c. \end{cases}$$

где θ_c – температура обрезки.

Задача решена численно с использованием неявной разностной схемы второго порядка. Для иллюстраций принято $\theta_0 = 10$; $\beta = 0.03$.

Очевидно, если $\tau_q = \tau_R = 0$, зависимость температуры поверхности от времени на стадии инертного прогрева имеет обычный вид – изменяется как корень из времени. Затем после инициирования реакции температура резко возрастает вследствие тепловыделения, а степень превращения стремится к единице. Величины $\bar{W}$ и $\bar{\Phi}$ ведут себя одинаково (на рисунках не показано). Изменение качественных закономерностей иллюстрируют следующие рисунки.

Если $\tau_R = 100$; $\tau_q = 20$ (рис. 1), то на инертной стадии температура поверхности изменяется практически линейно. На следующей стадии неравновесная скорость реакции много больше равновесного значения.

При условии $\tau_R = 0.1$; $\tau_q = 0.2$ (рис. 2) наблюдаем иной эффект: неравновесная скорость реакции отстает от изменения скорости равновесной. Однако после значительного расходования реагента равновесная скорость резко падает, неравновесная же скорость изменяется значительно медленнее.

Распределения же температуры по координате типичны для задач с уравнением теплопроводности гиперболического типа, поэтому здесь не представлены.

Рис. 1. Зависимость от времени температуры поверхности (а), степени превращения (б), неравновесной (в) и равновесной (г) скоростей реакции. $\tau_R = 100$; $\tau_q = 20$;

$\bar{q}_0 = 1. - 7; 2. - 5; 3. - 3$

Рис. 2. Зависимость от времени температуры поверхности (а), степени превращения (б), неравновесной (в) и равновесной (з) скоростей реакции. $\tau_R = 0.1$; $\tau_q = 0.2$;

$$\bar{q}_0 = 1. - 2; 2. - 1; 3. - 0.7$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе предложено обобщение уравнения для скорости химической реакции, включающее явно время релаксации реакции и равновесную скорость реакции. Это привело к кинетическому уравнению второго порядка, которое формально эквивалентно системе последовательных реакций с промежуточным псевдовеществом. Возможности такого обобщения проиллюстрированы на примерах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-21-00064.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. Third Edition. John Wiley & Sons, 1999. 670 p.
2. Constales D., Gregory S., Yablonsky G. S., D'hooge D. R., Thybaut J. W., Marin G. B. Advanced data analysis and modelling in chemical engineering. Amsterdam: Elsevier, 2017. 399 p.
3. Yablonskii G., Bykov V., Gorban A., Elokhn V. Kinetic models of catalytic reactions. Elsevier Science, 1991. 392 p.
4. Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.

5. Sobolev S. L. Nonlocal diffusion models: Application to rapid solidification of binary mixtures // *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 71, pp. 295-302.
6. Sobolev S. L. Rapid phase transformation under local non-equilibrium diffusion conditions // *Materials Science and Technology*, 2015, vol. 31, iss. 13: Part A&B, pp. 1607-1617.
7. Galenko P. and Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems // *Physical Review E*, 2005, vol. 71, pp. 046125(1-13).
8. Nizovtseva I. G., Galenko P. K., Alexandrov D. V. Traveling wave solutions for the hyperbolic Cahn–Allen equation // *Chaos, Solitons & Fractals*, 2017, vol. 94, pp. 75-79.
9. Subhedar A., Galenko P. K., Varnik F. Diffuse interface models of solidification with convection: The choice of a finite interface thickness // *The European Physical Journal Special Topics*, 2020, vol. 229, pp. 447-452.
10. Jou D., Casas-Vázquez J., Lebon G. *Extended Irreversible Thermodynamics*. 4th edition. Springer, New York. 2010. 483 p.
11. Elias C., Aifantis A. Concise Review of Gradient Models in Mechanics and Physics. Mini Review // *Frontiers in Physics*, 2020, vol. 7, Article 239.
12. Aifantis E. C. The mechanics of phase transformations // In book: *Phase Transformations*, Eds. E.C. Aifantis and J. Gittus, Elsevier Appl. Sci. Publ., London-New York, 1986. pp. 233-289.
13. Rambert G., Granddier J.-C., Aifantis E. C. On the direct interactions between heat transfer, mass transport and chemical processes within gradient elasticity // *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2007, vol. 26, pp. 68-87.
14. Demirel Ya. *Nonequilibrium Thermodynamics. Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems*. Third Edition. Elsevier, 2014.
15. Poluektov M., Freidin A. B., Figiel Ł. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles // *International Journal of Engineering Science*, 2018, vol. 128, pp. 44-62.
16. Freidin A. B., Korolev I. K., Aleshchenko S. P., Vilchevskaya E. N. Chemical affinity tensor and chemical reaction front propagation: Theory and FE-simulations // *International Journal of Fracture*, 2016, vol. 202, no. 2, pp. 245-259.
17. Fort J., Casas-Vázquez J., Méndez V. *Extended Irreversible Thermodynamics of Chemically Reacting Systems* // *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, no. 5. pp. 861-867.
18. Serdyukov S. I. Macroscopic Entropy of Non-Equilibrium Systems and Postulates of Extended Thermodynamics: Application to Transport Phenomena and Chemical Reactions in Nanoparticles // *Entropy*, 2018, vol. 20, pp. 802(1-19).
19. Жмакин А. И. Теплопроводность за пределами закона Фурье // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91, вып. 1. С. 5-25. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.01.50267.207-20>
20. Соболев С. Л. Процессы переноса и бегущие волны в локально-неравновесных системах // *Успехи физических наук*. 1991. Т. 161, № 3. С. 5-29. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0161.199103b.0005>
21. Chechkin A., Sokolov I. M. Relation between generalized diffusion equations and subordination schemes // *Physical Review E*, 2021, Accepted 26 February 2021.
22. Aifantis E. C. On the Problem of Diffusion in Solids // *Acta Mechanica*, 1980, vol. 37, pp. 265-296.
23. Князева А. Г., Демидов В. Н. Коэффициенты переноса для трехкомпонентного деформируемого сплава // *Вестник Пермского государственного технического университета. Механика*. 2011. № 3. С. 84-99.
24. De Groot S. R., Mazur P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. New York: Dover Publications, 1984. 514 p.
25. Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фуфаев Н. А. *Введение в теорию нелинейных колебаний*. М.: Наука, 1987. 384 с.
26. Худяев С. И. К асимптотической теории стационарной волны горения // *Химическая физика*, 1987. Т. 6, № 5. С. 681-691.
27. Некрасов Е. А., Тимохин А. М. Неединственность стационарного режима горения при протекании последовательных реакций с эндотермической стадией // *Физика горения и взрыва*. 1984. Т. 20, № 3. С. 17-22.
28. Холопов В. М., Худяев С. И. Неединственность стационарной волны горения // *Математическое моделирование*. 1998. Т. 10, № 5. С. 91-108.
29. Князева А. Г., Дюкарев Е. А. Стационарная волна химической реакции в деформируемой среде с конечным временем релаксации // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31, № 3. С. 37-46.

A Variant for Description of Irreversible Chemical Kinetics

^{1,2}Knyazeva A. G.

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

² National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

SUMMARY. This paper proposes a generalization of the chemical kinetics equation by explicitly introducing a relaxation time for the rate of the chemical reaction. As a result, a second-order differential equation is obtained for the rate of accumulation of the chemical reaction product. The presented relation is similar to the generalized equations for the heat and mass fluxes containing the corresponding relaxation times and is quite consistent with the ideas of extended thermodynamics. Simple examples are presented to illustrate the emerging new features. For isothermal reaction conditions, it has been found that if the characteristic time of chemical transformation is much shorter than the relaxation time, oscillation modes of transformation can be observed. In the model of the stationary propagation of the front of exothermic reaction, the uniqueness of the stationary modes has been revealed. The velocity of one differs insignificantly from the velocity obtained in the classical model. The velocity of the second one is determined by the value of the reaction relaxation time. Examples of nonuniqueness of transformation modes known in combustion theory are of a different physical nature. In the particular model of the reaction initiation by a thermal impulse from the surface, the mismatching of the rate of product accumulation with the rate of the chemical reaction itself is illustrated.

KEYWORDS: reaction relaxation time, irreversible conditions, nonuniqueness of transformation modes.

REFERENCES

1. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. Third Edition. John Wiley & Sons, 1999. 670 p.
2. Constales D., Gregory S. Yablonsky G. S., D'hooge D. R., Thybaut J. W., Marin G. B. *Advanced data analysis and modelling in chemical engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2017. 399 p.
3. Yablonskii G., Bykov V., Gorban A., Elokhn V. *Kinetic models of catalytic reactions*. Elsevier Science, 1991. 392 p.
4. Gorban' A. N. *Obkhod ravnovesiya (uravneniya khimicheskoy kinetiki i ikh termodinamicheskiiy analiz)* [Equilibrium Encircling (Chemical Kinetics Equations and their Thermodynamic Analysis)]. Novosibirsk: Nauka Publ., 1984. 226 p.
5. Sobolev S. L. Nonlocal diffusion models: Application to rapid solidification of binary mixtures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 71, pp. 295-302. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.048>
6. Sobolev S. L. Rapid phase transformation under local non-equilibrium diffusion conditions. *Materials Science and Technology*, 2015, vol. 31, iss. 13: Part A&B, pp. 1607-1617. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000051>
7. Galenko P. and Jou D. Diffuse-interface model for rapid phase transformations in nonequilibrium systems. *Physical Review E*, 2005, vol. 71, pp. 046125(1-13). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.71.046125>
8. Nizovtseva I. G., Galenko P. K., Alexandrov D. V. Traveling wave solutions for the hyperbolic Cahn–Allen equation. *Chaos, Solitons & Fractals*, 2017, vol. 94, pp. 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.chaos.2016.11.010>
9. Subhedar A., Galenko P. K., Varnik F. Diffuse interface models of solidification with convection: The choice of a finite interface thickness. *The European Physical Journal Special Topics*, 2020, vol. 229, pp. 447-452. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-900099-5>
10. Jou D., Casas-Va'zquez J., Lebon G. *Extended Irreversible Thermodynamics*. 4th edition. Springer, New York. 2010. 483 p.
11. Elias C. Aifantis A Concise Review of Gradient Models in Mechanics and Physics. Mini Review. *Frontiers in Physics*, 2020, vol. 7, Article 239. <https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00239>
12. Aifantis E. C. The mechanics of phase transformations // In book: *Phase Transformations*, Eds. E.C. Aifantis and J. Gittus, Elsevier Appl. Sci. Publ., London-New York, 1986. pp. 233-289.

13. Rambert G., Granddier J.-C., Aifantis E. C. On the direct interactions between heat transfer, mass transport and chemical processes within gradient elasticity. *European Journal of Mechanics A/Solids*, 2007, vol. 26, pp. 68-87. <https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2005.12.002>
14. Demirel Ya. *Nonequilibrium Thermodynamics*. Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. Third Edition. Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59557-7.01001-8>
15. Poluektov M., Freidin A. B., Figiel L. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles. *International Journal of Engineering Science*, 2018, vol. 128, pp. 44-62. <https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2018.03.007>
16. Freidin A. B., Korolev I. K., Aleshchenko S. P., Vilchevskaya E. N. Chemical affinity tensor and chemical reaction front propagation: Theory and FE-simulations. *International Journal of Fracture*, 2016, vol. 202, no. 2, pp. 245-259. <https://doi.org/10.1007/s10704-016-0155-1>
17. Fort J., Casas-Vázquez J., Méndez V. Extended Irreversible Thermodynamics of Chemically Reacting Systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, vol. 103, no. 5. pp. 861-867. <https://doi.org/10.1021/jp983134w>
18. Serdyukov S. I. Macroscopic Entropy of Non-Equilibrium Systems and Postulates of Extended Thermodynamics: Application to Transport Phenomena and Chemical Reactions in Nanoparticles. *Entropy*, 2018, vol. 20, pp. 802(1-19). <https://doi.org/10.3390/e20100802>
19. Zhmakin A. I. Heat Conduction Beyond the Fourier Law. *Soviet Physics: Technical Physics*, 2021, vol. 91, no. 1, pp. 1-22. <https://doi.org/10.1134/S1063784221010242>
20. Sobolev S. L. Transport processes and traveling waves in systems with local nonequilibrium. *Soviet Physics Uspekhi*, 1991, vol. 34, iss. 3, pp. 217-229. <http://dx.doi.org/10.1070/PU1991v034n03ABEH002348>
21. Chechkin A., Sokolov I. M. Relation between generalized diffusion equations and subordination schemes. *Physical Review E*, 2021, Accepted 26 February 2021. <https://journals.aps.org/pre/accepted/1e07bR90N571111e984086e4b2b0fa4de218ea780>
22. Aifantis E. C. On the Problem of Diffusion in Solids. *Acta Mechanica*, 1980, vol. 37, pp. 265-296. <https://doi.org/10.1007/BF01202949>
23. Knyazeva A. G., Demidov V. N. Koeffitsienty perenosa dlya trekhkomponentnogo defirmiruемого сплава [Factors of carrying over for the three-componental deformable alloy]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, Mekhanika* [Perm State Technical University Mechanics Bulletin], 2011, no. 3, pp. 84-99.
24. De Groot S. R., Mazur P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. New York: Dover Publications, 1984. 514 p.
25. Butenin N. V., Neymark Yu. I., Fufaev N. A. *Vvedenie v teoriyu nelineynykh kolebaniy* [Introduction to theory of nonlinear oscillations]. Moscow: Nauka, 1987. 384 p.
26. Khudyaev S. I. K asimptoticheskoy teorii statsionarnoy volny goreniya [To asymptotic theory of stationary combustion wave]. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 1987, vol. 6, no. 5, pp. 681-691.
27. Nekrasov E. A., Timokhin A. M. Nonuniqueness of steady combustion conditions in a sequential reaction with an endothermal stage. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 256- 261. <https://doi.org/10.1007/BF00782903>
28. Kholopov V. M., Khudyaev S. I. Needinstvennost' statsionarnoy volny goreniya [Multiplisity of a steady combustion wave]. *Matematicheskoe modelirovanie* [Mathematical Models and Computer Simulations], 1998, vol. 10, no. 5, pp. 91-108.
29. Knyazeva A. G., Dyukarev E. A. Stationary wave of a chemical reaction in a deformable medium with finite relaxation time of the heat flux. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 1995, vol. 31, no. 3, pp. 304-312. <https://doi.org/10.1007/BF00742675>

Князева Анна Георгиевна, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ИФПМ СО РАН; профессор ТПУ, тел. 7(3822) 286-831, e-mail: anna-knyazeva@mail.ru