

НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА АВТОВОЛН ЛАМИНАРНОГО ГОРЕНИЯ

А. П. Герасев

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

В рамках теории Зельдовича — Франк-Каменецкого о тепловом распространении пламени рассмотрены термодинамические свойства открытой нелинейной системы и построена неравновесная энтропия стационарной волны горения. Проведен качественный и численный анализ неравновесной динамической системы, построены функции распределения локального производства энтропии по пространственной переменной. Показано, что полное производство энтропии в системе является функционалом на интегральных кривых, обладающим экстремальными свойствами, и его минимум соответствует единственному физически содержательному решению задачи. Методами неравновесной термодинамики обоснована процедура «обрезки» (обращения в нуль) скорости реакции. Представлена вариационная формулировка задачи для расчета стационарной волны горения.

ВВЕДЕНИЕ

Впервые за долгое время в центре внимания физиков, математиков и химиков оказалось одно и то же ключевое понятие — автоволна [1]. Практически одновременно в теории горения и биологии были исследованы задачи о распространении нелинейных волн в активных кинетических системах [2–5]. В настоящее время одно из основополагающих мест в науке об автоволновых процессах принадлежит теории горения [1]. Вопросы существования, устойчивости и разрушения организованных структур в неравновесных системах различной природы представляют интерес для самых разнообразных отраслей науки. Общая теория самоорганизации в открытых сильнонеравновесных системах развивается в термодинамике необратимых процессов [6]. Следует отметить, что Онсагер первым нашел выражения, отражающие необратимость, и сформулировал новый общий принцип, а именно принцип наименьшей диссипации энергии [7, 8]. Как было показано в [9], принцип минимума производства энтропии Пригожина [6], считавшийся долгое время новым вариационным принципом, не является не зависящим от принципа Онсагера, а представляет собой лишь его альтернативную формулировку. Вариационной проблеме феноменологической термодинамики необратимых процессов и анализу экстремальных принципов Он-

сагера, Пригожина, Циглера, Био, Дьярмати посвящены работы [10, 11]. Рассматривались также термодинамические системы, описываемые нелинейными кинетическими уравнениями (см., например, [12]). Более того, принцип минимума производства энтропии был распространен на автоволновые процессы в неподвижном слое катализатора как для обратимой реакции первого порядка [13, 14], так и для реакции с нелинейным механизмом [15]. Плодотворность идеи использовать принцип минимума производства энтропии для определения скорости распространения стационарной волны горения в работе [16] практически поставлена под сомнение, однако результаты работ [13–15] стимулировали данное исследование.

Цель настоящей работы заключается в изучении свойств открытой нелинейной распределенной термодинамической системы, построении неравновесной энтропии стационарной волны горения, исследовании вопроса о существовании автоволн и их термодинамическом обосновании, сопоставлении полученных результатов с теорией Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого.

УРАВНЕНИЕ БАЛАНСА ЭНТРОПИИ В СТАЦИОНАРНОЙ ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Стационарное распространение волны горения является асимптотической характеристикой динамического процесса, которая имеет смысл лишь для открытых систем бесконечной длины при достаточно больших временах. Ма-

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

тематическая модель теплового распространения ламинарного пламени в простейшей постановке учитывает процессы тепло- и массопереноса, описываемые линейными законами Фурье и Фика, химическое превращение веществ, описываемое нелинейным законом Аррениуса, и конвективный поток газа. Модель строится в предположении, что реакционная смесь подчиняется закону идеальных газов и давление газа постоянно. В случае одной необратимой химической реакции типа $A \rightarrow B$ в системе координат, распространяющейся со скоростью волны горения, математическая модель имеет вид [4, 5, 17]

$$m c_p \frac{dT}{dx} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q v(a, T), \quad (1)$$

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

$$p = \frac{\rho R T}{M} = \text{const}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty : \quad T &\rightarrow T_0, \quad a \rightarrow 1, \\ x \rightarrow +\infty : \quad \lambda \frac{dT}{dx} &= 0, \quad \frac{da}{dx} = 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $a = \rho_A / \rho$ — массовая доля компонента А; ρ_0, ρ — начальная и текущая плотности смеси; ρ_A — плотность компонента А; D — коэффициент диффузии; $x' = x + u_n t + \text{const}$ — пространственная переменная (здесь и далее в формулах штрих опускаем); u_n — нормальная скорость горения; t — время; $m = \rho u = \rho_0 u_n$ — массовая скорость волны горения; c_p — теплоемкость смеси; M — молярная масса смеси; Q — тепловой эффект реакции на единицу массы; v — скорость реакции; R — универсальная газовая постоянная; p — давление; T_0, T — начальная и текущая температуры; λ — коэффициент теплопроводности.

Скорость химической реакции первого порядка в единицах массы дается выражением

$$v(a, T) = k_0 \rho_A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где E — энергия активации, k_0 — предэкспоненциальный множитель.

Массовая скорость распространения пламени m является собственным значением краевой задачи (1)–(4). При подобии распределений

температуры и концентраций (при числе Льюиса $Le = \rho c_p D / \lambda = 1$) задача сводится к решению системы двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка [17], которые приводятся к виду

$$\frac{d\theta}{dx} = \frac{c_p}{\lambda} y, \quad (6)$$

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - \frac{k_1(1-\theta)}{T_0 + \theta T_{ad}} \exp\left(-\frac{\beta}{T_0 + \theta T_{ad}}\right), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} x \rightarrow -\infty : \quad \theta &\rightarrow 0, \quad y \rightarrow 0, \\ x \rightarrow +\infty : \quad \theta &\rightarrow 1, \quad y \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\theta = (T - T_0) / T_{ad}$ — безразмерная температура, равная степени превращения ключевого компонента ($\theta = 1 - a$); $T_{ad} = Q / c_p$ — адиабатическая температура; $\beta = E / R$; $y = (\lambda / Q)(dT/dx)$; $k_1 = k_0 \rho_0 T_0$.

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

$$m \frac{dh}{dx} - Q \rho D \frac{d^2 a}{dx^2} = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2}, \quad (9)$$

где $h = (\rho_A h_A + \rho_B h_B) / \rho$ — полная удельная энтальпия газа; $h_A(T) = h_A^0 + c_p(T - T_0)$ и $h_B(T) = h_B^0 + c_p(T - T_0)$ — парциальные энтальпии компонентов А и В, отнесенные к единице массы. При $Le=1$ поток тепла точно компенсируется потоком «химической» части полной энтальпии, переносимой диффузионным потоком реагентов ($\lambda dT/dx = -Q \rho D da/dx$). Поэтому уравнение (9) принимает простой вид:

$$m \frac{dh}{dx} = 0. \quad (10)$$

Из уравнения (10) следует, что полная удельная энтальпия смеси остается постоянной при всех значениях x .

Термодинамика неравновесных динамических систем базируется на двух общих положениях: принципе локального равновесия и втором законе термодинамики, согласно которому необратимые процессы всегда приводят к возрастанию энтропии [6, 9, 18]:

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = -\text{div } J_{S,\Sigma} + \sigma, \quad (11)$$

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).

Следует отметить, что понятие локального равновесия необходимо отнести не к точке континуума, а к некоторой элементарной ячейке, для которой применимо уравнение Гиббса [6, 9, 18], объединяющее первое и второе начала термодинамики для удельных (по массе) локальных величин

$$Tds = dh - \frac{1}{\rho}dp - \sum_{k=1}^n \mu_k da_k. \quad (12)$$

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

Как известно, производство энтропии всегда можно 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 конститутивных уравнений — квадратичной формой: $\sigma = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k \geq 0$.

Используя уравнения (11), (12) и термодинамические соотношения [6, 9, 18], можно перейти от баланса энтальпии (9) к балансу энтропии и выделить члены, соответствующие локальному производству (источнику) энтропии:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(ms + J_S) &= \sigma = \\ &= \frac{\lambda}{T^2} \left(\frac{dT}{dx} \right)^2 + \sum_k J_k \frac{d}{dx} \left(\frac{\mu_k}{T} \right) + \\ &+ \frac{Av(a, T)}{T} = \sigma_q + \sigma_d + \sigma_{ch} \geq 0, \quad (13) \end{aligned}$$

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; A — химическое сродство реакции на единицу массы; σ_q , σ_d , σ_{ch} — локальные производства энтропии, обусловленные теплопроводностью, диффузией и химической реакцией соответственно. В уравнении (13) опущены члены, учитывающие

перекрестные эффекты (термодиффузия, диффузионная теплопроводность), поскольку они незначительны и не учитываются в теории горения [17].

В термодинамике химические реакции считаются с необходимостью обратимыми, а химическое сродство реакции в расчете на моль реагента при $c_p = \text{const}$ определяется выражением [19]

$$\begin{aligned} A_{mole} &= - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} + \\ &+ T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T,p} = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0 - RT \ln \prod_k p_k^{\nu_k}, \end{aligned}$$

где ξ — координата реакции; ΔH_T^0 и ΔS_T^0 — энтальпия и энтропия реакции при стандартном давлении; ν_k — стехиометрические коэффициенты. Тепловой эффект реакций горения, как правило, большой ($-\Delta H_T^0 \gg T|\Delta S_T^0|$), поэтому в широкой области изменения состава смеси в ходе реакции при близких к нулю значениях энтропий смешения реагентов $s_{mix,k} = -R \ln(p_k/p)$ [19] он хорошо аппроксимирует химическое сродство. По этой же причине равновесная концентрация исходного недостающего реагента принимает очень малое, но все же отличное от нуля значение. Однако в кинетическом уравнении реакции (5) отсутствует член обратимости и в традиционной постановке задачи (1)–(4) массовая (мольная) доля реагента изменяется от единицы до нуля. Учитывая интерес к такой постановке задачи, а также возможность идеализации в методе математического моделирования, предположим, что химическое сродство реакции при всех допустимых значениях концентрации реагентов равно тепловому эффекту реакции

$$A = -\Delta H_T^0/M = Q. \quad (14)$$

Поскольку состав смеси изменяется не только в ходе реакции, но и в результате диффузии реагентов, в силу принятого выше предположения из дальнейшего рассмотрения необходимо исключить производство энтропии за счет диффузии. Такая сильная идеализация является следствием не согласованного с термодинамикой традиционного описания скорости реакции уравнением (5). Переход к рассмотрению обратимой реакции не требует введения указанных выше предположений, но это выходит

за рамки данной работы и является предметом будущих исследований. Уравнение (13) в безразмерных переменных с учетом (5), (14) и принятого выше предположения принимает вид

$$\frac{d}{dx}(ms + J_S) = \sigma = \sigma_q + \sigma_{ch} = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_0 + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{Q(1-\theta)k_1}{(T_0 + \theta T_{ad})^2} \exp\left(-\frac{\beta}{T_0 + \theta T_{ad}}\right). \quad (15)$$

Отметим, что уравнения (1) и (9) соответствуют энергетическому подходу, а (15) — энтропийному подходу. В то же время, правая часть уравнения (15) — источник энтропии — содержит качественно новую информацию.

ПРИНЦИП МИНИМУМА ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ В СТАЦИОНАРНОЙ ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

При низких температурах закон Аррениуса дает конечную скорость химического превращения, поэтому понятие стационарной волны горения является приближенным [17, 20–22]. Для нахождения единственного решения задачи (6)–(8) применяется искусственный прием «обрезки» (обращения в нуль) скорости химической реакции при низких температурах. Эту процедуру считают физически корректной только в том случае, если результаты не зависят от произвольно выбранного значения температуры «обрезки» источника в широком диапазоне начальных температур [17, 20–22]. Следует отметить, что процедура «обрезки» источника вводится как аксиома, не опирающаяся на какой-либо физический закон, а принадлежность процесса распространения пламени к автоволновым процессам всегда связывают с понятием «промежуточная асимптотика».

Из теории динамических систем на плоскости [23, 24] известно, что автоволновой структуре соответствует математический образ — сепаратрисная траектория, соединяющая особые (стационарные) точки системы уравнений. Поэтому вопрос о существовании стационарной волны горения сводится к исследованию особых точек динамической системы (6), (7).

А. Случай $T_0 = 0$. Существенной чертой метода математического моделирования являются построение и анализ идеализированных

моделей с различной степенью детализации исследуемых процессов и явлений. Поскольку ограничения на значения параметров в математической модели не накладываются, с математической точки зрения допустимо расширение температурного диапазона до 0 К. Использование методов и приемов качественного исследования динамических систем [23, 24] показывает, что система (6), (7) имеет две особые точки. Одна из них, определяемая условиями при $r \rightarrow +\infty$, является седловой — это точка пересечения нуль-изоклин системы (6), (7) ($y = 0$ и $y = k_1 \lambda (1-\theta) / (m c_p (T_0 + \theta T_{ad})) \exp(-\beta / (T_0 + \theta T_{ad}))$ соответственно). Седловая точка соответствует условиям полного завершения необратимой реакции, которые определяются параметрами системы. Вторая особая точка не зависит от параметров системы и расположена при 0 К, когда скорость химической реакции строго обращается в нуль. Это неустойчивый узел с вырождением, матрица линеаризованной системы уравнений в окрестности этой особой точки имеет нулевое и положительное собственные (характеристические) числа. Следовательно, система (6), (7) может иметь однопараметрическое семейство решений с параметром m .

Интересно отметить, что в работе [3], посвященной исследованию вопроса о возможных автоволновых режимах в задачах рассматриваемого класса, доказывалось, что можно построить бесконечное число решений, однако асимптотически устойчив лишь фронт, движущийся с минимальной скоростью волны.

Случай $T_0 = 0$ представляет интерес только с математической точки зрения. Поэтому перейдем к рассмотрению физически реального случая $T_0 \neq 0$, тем более что к характеру поведения сепаратрисных траекторий будем возвращаться.

Б. Случай $T_0 \neq 0$. Если $T_0 \neq 0$, то точка при $x \rightarrow -\infty$ не является стационарной. Тем не менее для произвольно выбранного значения m можно численно построить входящую в равновесную точку (1,0) сепаратрисную траекторию, интегрируя систему (6), (7) в направлении, противоположном направлению векторного поля (в «обратном» времени). Полученная сепаратрисная траектория соединяет седловую особую точку (1,0) с неустойчивым узлом, расположенным при 0 К, поскольку при интегрировании в «обратном» времени граничное условие при $x \rightarrow -\infty$ не используется и

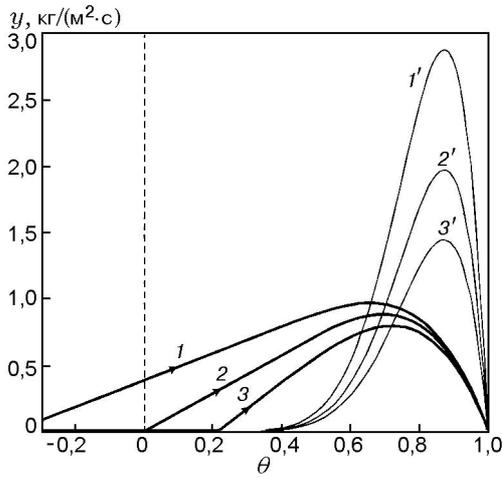


Рис. 1. Траектории системы уравнений (6), (7) на фазовой плоскости при $T_0 = 300 \text{ К}$ и различных значениях массовой скорости горения:

$m, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 1,0 (1), 1,4621184 (2), 2,0 (3); 1', 2', 3' — нуль-изоклины уравнения (7) при соответствующих значениях m

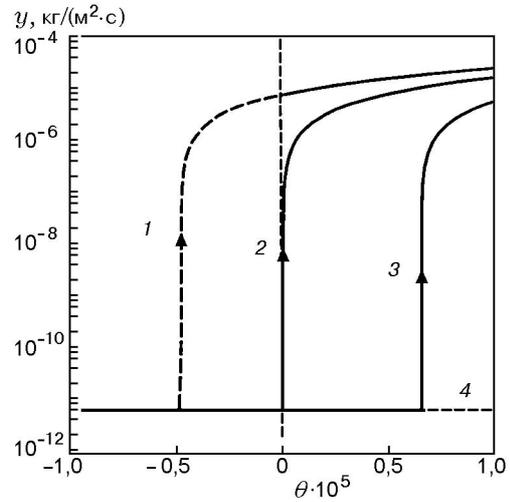


Рис. 2. Траектории системы уравнений (6), (7) на фазовой плоскости вблизи точки (0, 0) при $T_0 = 300 \text{ К}$ и различных значениях массовой скорости горения:

$m, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$: 1,46211 (1), 1,4621184 (2), 1,46213 (3); 4 — нуль-изоклины уравнения (7)

ограничение на начальную температуру T_0 не накладываемся. Впрочем, вопрос об использовании граничных условий при $x \rightarrow -\infty$ нуждается в разъяснении. Формально заданные при $x \rightarrow +\infty$ параметры системы наполняются физическим смыслом лишь при фиксировании входных условий при $x \rightarrow -\infty$.

На рис. 1 и 2 показаны сепаратрисные траектории системы на фазовой плоскости (θ, y) , а на рис. 3 — соответствующие профили θ по x при входной температуре $T_0 = 300 \text{ К}$. Численное интегрирование системы (6), (7) проводили при двойной точности явным методом Рунге — Кутты — Мерсона четвертого порядка с автоматическим выбором длины шага. Допустимая погрешность варьировалась в пределах $10^{-8} \div 10^{-16}$. Характерные значения параметров взяты из работы [16]: $c_p = 1 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; $E = 100 \text{ кДж}/\text{моль}$; $Q = 10^3 \text{ кДж}/\text{кг}$; $k_0 = 5 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; $p = 10^5 \text{ Па}$; $\lambda = 0,05 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$; $M = 0,0249 \text{ кг}/\text{моль}$.

Вычислительный эксперимент показал, что все сепаратрисные траектории, расположенные в верхней полуплоскости фазового пространства, достигают прямой, соответствующей 0 К . При малых значениях параметра m траектории достигают 0 К при $y > 0$ (кривая 1 на рис. 1), а с увеличением значения m приближаются при низких температурах к нуль-изоклине уравнения (7). Причем каж-

дой сепаратрисной траектории соответствует своя нуль-изоклина, которая при низких температурах является асимптотикой (см. рис. 2). Траектории стелются вдоль соответствующих нуль-изоклин, но, как это следует из анализа векторного поля, пересечь их при низких температурах не могут. Чем больше значение m , тем выше температура, при которой сепаратрисная траектория расположена вблизи нуль-изоклины (см. рис. 1). Для всех траекторий характерно «медленное» движение изображающей точки в окрестности нуль-изоклины при низких температурах. При высоких температурах сепаратрисы пересекаются с нуль-изоклинами при максимальном значении градиента, что строго следует из анализа системы (6), (7). При этом с увеличением значения m максимальное значение градиента уменьшается. Отметим, что при указанных выше характеристических значениях параметров и температурах $\theta < 0,3$ нуль-изоклины уравнения (7) расположены в окрестности оси абсцисс.

В теории динамических систем [23, 24] часть полной траектории, включающая в себя одну из особых точек, называется полутраекторией. Для полутраекторий в интервале $0 \leq \theta < 1$ ($x_0 \leq x < +\infty$) вычисляли интегральный материальный баланс:

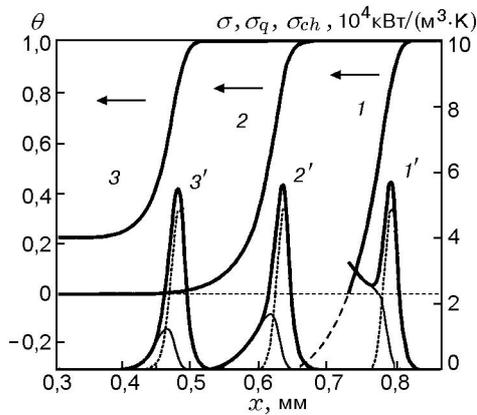


Рис. 3. Профили безразмерной температуры (степени превращения) и функции распределения σ (толстые сплошные линии), σ_q (тонкие сплошные линии) σ_{ch} (пунктирные линии) по пространственной переменной:

номера кривых соответствуют номерам траекторий, представленных на рис. 1

$$m = \int_{x_0}^{+\infty} v[\theta(x)] dx, \quad (16)$$

где x_0 определялось условием $\theta = 0$. Анализ полученных результатов показал, что материальный баланс (16) выполняется с высокой точностью для тех полутраекторий, которые приблизились к нуль-изоклинам при $\theta \geq 0$ (кривые 2, 3 на рис. 1, 2). В случае, если траектория пересекает прямую $\theta = 0$ вдали от нуль-изоклины, материальный баланс (16) на полутраектории не выполняется. В зоне реакции выгорает больше вещества, чем подводится в нее, что не имеет физического смысла.

Полное производство энтропии в системе есть интеграл $P = \int_V \sigma dV$. Для одномерной задачи P — интеграл от (15) по пространственной переменной x :

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma[\theta(x), y(x)] dx. \quad (17)$$

Для всех полутраекторий в интервале $x_0 \leq x < +\infty$ по формулам (15) и (17) рассчитывали значения σ , σ_q , σ_{ch} и P . Если полутраектории достигают окрестности нуль-изоклины при $\theta \geq 0$, функции распределения σ и ее слагаемых σ_q и σ_{ch} по x имеют ярко выраженные максимумы (рис. 3, 4). Анализ (15)

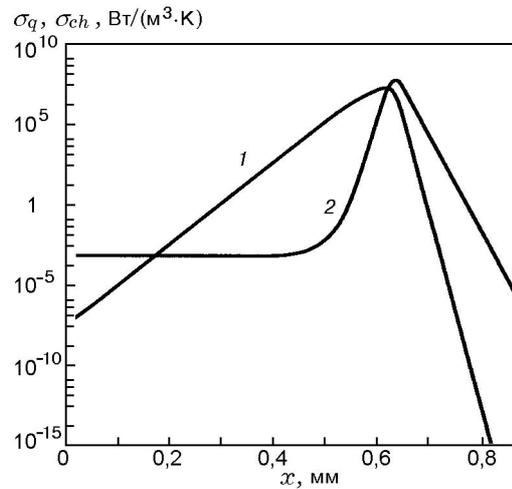


Рис. 4. Функции распределения σ_q (1) и σ_{ch} (2) по пространственной переменной при $m_1 = 1,4621184 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$

с учетом (8) показывает, что σ_q и σ_{ch} в особых точках системы (6), (7) равны нулю. С увеличением значения m максимальное значение σ_{\max} уменьшается, но при этом существенно расширяется зона достижения значений входных температур $\theta = 0$. Отметим, что выделяется зона конечной длины, где при малых скоростях химического превращения происходит «выгорание» необходимого количества вещества (кривая 3 на рис. 1–3). Расчет полного производства энтропии в системе показал (рис. 5), что P является функционалом на полутраекториях системы, который обладает экстремальными свойствами. При численном поиске минимума $P(m)$ скорость волны горения варьировали с высокой точностью. Так, для волны горения, представленной кривой 2 на рис. 1–3, ограничились значением $m_1 = 1,4621184 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Функционал достигает минимального значения для единственной полутраектории, которую можно отыскать с помощью искусственного приема «обрезки» скорости реакции при низких температурах [17, 20–22]. Без введения этой процедуры изображающая точка не может достичь точки (0, 0), что продемонстрировано на рис. 2. Нуль-изоклины отсекают все траектории от оси абсцисс. При обращении в нуль скорости реакции нуль-изоклины сливаются с осью абсцисс и все точки, лежащие на этой оси ниже температуры «обрезки», будут «стационарными» точками. Траектории входят в эти точки по прямой $dy/d\theta = m$.

Анализ причин экстремального поведения

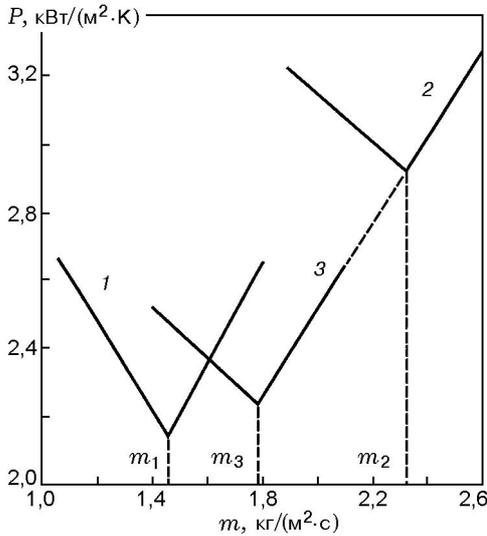


Рис. 5. Зависимость полного производства энтропии в системе от массовой скорости горения при $E = 100$ кДж/моль и $T_0 = 300$ К (1), $E = 100$ кДж/моль и $T_0 = 400$ К (2) и $E = 105$ кДж/моль и $T_0 = 400$ К (3):

$$m_1 = 1,4621184 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}); m_2 = 2,3172451 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}); m_3 = 1,77805 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$$

функционала P показал, что с уменьшением m градиенты температуры и концентрации возрастают (см. рис. 1), поэтому увеличиваются значения как σ_{\max} , так и P . Если траектория приближается к нуль-изоклине, то градиент температуры и, следовательно, величина σ_q стремятся к нулю, поэтому вклад σ_{ch} в локальное производство энтропии становится определяющим (см. рис. 4). Причем при увеличении m начиная с некоторого значения длина участка траектории, расположенного вблизи нуль-изоклины при $\theta \geq 0$, увеличивается. По этой причине P возрастает как интегральная величина. Зависимости $P(m)$ разного характера приводят к экстремальным свойствам функционала, которые и позволяют отыскивать физически содержательное решение задачи — стационарную волну горения. Полученные численным интегрированием линейные зависимости функционала $P(m)$ стимулировали поиски доказательства вспомогательной теоремы.

Справедлива следующая

Л е м м а. Полное производство энтропии в неравновесной системе определяется производением 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 (15) в (17), находим

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} d(ms + J_S) = ms|_{-\infty}^{+\infty} + J_S|_{-\infty}^{+\infty}. \quad (18)$$

Из граничных условий (8) 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 $s(T, p, \xi)$, из (18) получаем

$$P = m[s(T_b, p, 1) - s(T_0, p, 0)] = m\Delta s, \quad (19)$$

где $T_b = T_0 + T_{ad}$ — температура за фронтом горения.

С л е д с т в и е. При фиксировании параметров системы, ответственных за состояние реакционной смеси при граничных условиях, приращение удельной энтропии будет неизменным. Варьирование оставшихся параметров системы приведет к разным решениям задачи, для которых в силу (19) линейная зависимость $P(m)$ будет одной и той же, т. е. эти решения будут лежать на одной прямой.

Одному набору параметров состояния на рис. 5 соответствуют зависимости 2 и 3. Как видно из рисунка, правые ветви зависимостей 2 и 3 достаточно точно описываются уравнением $P = m c_p \ln(T_b/T_0) = 1,253m$ [кВт/(м² · К)]. Отметим, что при $T_0 \neq 0$ точка (0, 0) системы (6), (7) не является стационарной, и поэтому численное интегрирование проводится в интервале $x_0 \leq x < +\infty$. Повышение температуры исходной реакционной смеси приводит к возрастанию скорости волны горения и полного производства энтропии в системе, а увеличение энергии активации — к их уменьшению (см. рис. 5).

Для простых кинетических уравнений химических реакций известны приближенные формулы, дающие скорость волны горения. Так, для реакции первого порядка [5, 17]

$$m = \sqrt{\frac{2\lambda k_0 \rho_0 T_0}{c_p T_{ad}^2 T_b} \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right) \frac{RT_b^2}{E}}. \quad (20)$$

Поэтому представляет интерес сопоставить результаты расчета m по модели (6)–(8) с оценкой (20). Как видно из рис. 6, при низких

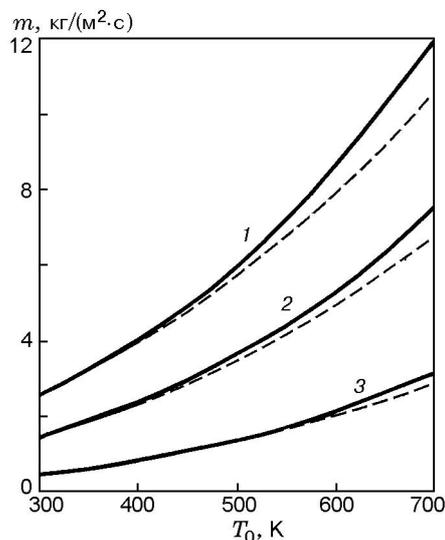


Рис. 6. Зависимость массовой скорости горения от температуры исходной реакционной смеси при энергиях активации реакции 90 (1), 100 (2) и 120 кДж/моль (3):

сплошные линии — расчет по модели (6)–(8), штриховые — расчет по оценке (20)

входных температурах для различных значений энергии активации реакции точность оценки высока, а с повышением входной температуры и энергии активации — ухудшается. Следует отметить также, что вычисленные в работе [16] точные значения массовой скорости волны горения соответствуют результатам, представленным на рис. 6. Причины расхождения результатов термодинамических расчетов работы [16] с представленными выше данными очевидны, их анализ не составит труда для заинтересованного читателя.

Таким образом, экстремальные свойства функционала позволяют дать вариационную формулировку задачи для расчета стационарной волны горения:

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

$$\frac{dy}{dx} = m \frac{c_p}{\lambda} y - \frac{k_1(1-\theta)}{T_0 + \theta T_{ad}} \exp\left(-\frac{\beta}{T_0 + \theta T_{ad}}\right),$$

$$P = \int_{x_0}^{+\infty} \left\{ \frac{1}{\lambda} \left(\frac{Qy}{T_0 + \theta T_{ad}} \right)^2 + \frac{Q(1-\theta)k_1}{(T_0 + \theta T_{ad})^2} \times \right. \\ \left. \times \exp\left(-\frac{\beta}{T_0 + \theta T_{ad}}\right) \right\} dx \rightarrow \min,$$

$$x = x_0: \theta = 0, \quad x \rightarrow +\infty: \theta \rightarrow 1, \quad y \rightarrow 0,$$

единственное решение которой отыскивается без использования процедуры «обрезки» скорости реакции, что предпочтительнее с вычислительной точки зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предположений теории горения рассмотрено термодинамическое описание и построена неравновесная энтропия распределенной открытой системы. Процесс распространения пламени описывается нестационарной математической моделью, но переход к автомодельным переменным позволяет свести задачу к стационарной (к системе двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений). Доказана вспомогательная теорема, и численными экспериментами подтверждено, что полное производство энтропии в открытой распределенной неравновесной системе является функционалом на интегральных кривых математической модели. Из однопараметрического семейства интегральных кривых минимум функционала соответствует единственному физически содержательному решению задачи — стационарной волне горения (пространственно-временной диссипативной структуре). Вообще говоря, полное производство энтропии в системе (приращение энтропии) можно взять в качестве функции Ляпунова, обладающей потенциальными свойствами [11]. Отметим, однако, что переходные процессы выхода на волну не рассматриваются и можно говорить только об устойчивости автоволн к возмущениям массовой скорости горения. Причем из ограниченного спектра решений задачи, не противоречащих законам сохранения массы и энергии, устойчивым оказалась решение с минимальной скоростью волны. Этот вывод находится в точном соответствии с теорией Колмогорова — Петровского — Пискунова [3], в которой исследовались аналогичные вопросы. Показано, что выполняется только интегральная форма вариационного принципа ($P = \min$), а его локальная форма ($\sigma = \min$) не выполняется. Следовательно, процесс стационарного распространения волны горения сопровождается точной компенсацией термодинамических потоков внутри системы на ограниченном интервале, т. е. является структурно-устойчивым. Это можно рассматривать как термодинамическое обоснова-

ние процедуры «обрезки» скорости реакции. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции не накладывает ограничений на принцип минимума производства энтропии в широком диапазоне температур. Существенно подчеркнуть, что экстремальные принципы неравновесной термодинамики принципиально эквивалентны [11], вместе с тем форма представления вариационного принципа оказывается чрезвычайно существенной при решении конкретных задач.

Таким образом, стационарная автоволна горения возникает в результате потери устойчивости однородного состояния и является следствием выполнения второго закона термодинамики в его неравновесной формулировке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. Автоволновые процессы / Под ред. Д. С. Чернавского. М.: Наука, 1987. (Современные проблемы физики).
2. Fisher R. A. The wave of advance of advantageous genes // Ann. Eugenics. 1937. V. 7. P. 335–369.
3. 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. 1937. Т. 1, сер. А, вып. 6. С. 1–26.
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. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
7. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I // Phys. Rev. 1931a. V. 37. P. 405–426.
8. Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. II // Phys. Rev. 1931b. V. 38. P. 2265–2279.
9. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1974.
10. Выродов И. П. О вариационных принципах феноменологической термодинамики необратимых процессов в аспекте замкнутой системы аксиом // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56, № 6. С. 1329–1342.
11. Выродов И. П. О природе экстремальных свойств неравновесных термодинамических систем и их диссипативных функционалов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 4. С. 865–882.
12. 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.
13. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика распространения тепловых волн в неподвижном слое катализатора // Докл. АН. 1998. Т. 359, № 4. С. 495–498.
14. Герасев А. П. Неравновесная термодинамика тепловых волн в слое катализатора. Функционал автоволнового решения // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 3. С. 51–59.
15. Герасев А. П. Распространения тепловых волн в слое катализатора при окислении диоксида серы // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 7. С. 1174–1180.
16. Karpov A. I. Minimal entropy production as an approach to the prediction of the stationary rate of flame propagation // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1992. V. 17, N 1. P. 1–9.
17. Математическая теория горения и взрыва / Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. М.: Наука, 1980.
18. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
19. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
20. 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.
21. Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. Теория волн горения в гомогенных средах. М.: Ин-т структурной макрокинетики РАН, Черноголовка, 1992. С. 160.
22. Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Худяев С. И. Численное исследование распространения пламени по смеси, реагирующей при начальной температуре реакции // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 6. С. 20–27.
23. Качественная теория динамических систем второго порядка / А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон, А. Г. Майер. М.: Наука, 1966.
24. Баутин Н. Н., Леонтович Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976.

Поступила в редакцию 9/XI 2000 г.