

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ЗА РАМКАМИ ЗАКОНА ГУЛЬДБЕРГА И ВААГЕ

д.ф.-м.н Ю.Е. Горбачев

ООО «Коддан Текнолоджис», Санкт-Петербург

Химические реакции, протекающие в газах смесях, приводят к неравновесности этой смеси, вызывая отклонение функций распределения от их равновесных значений. Как следствие, реакции протекают в неравновесных условиях. Модели химической кинетики, полученные из кинетической теории в рамках традиционного подхода, начало которому положено в трудах Пригожина, когда «химическая» часть интеграла столкновений считается малой поправкой, не позволяют описывать взаимное влияние реакций, не воспроизводят зависимость констант мономолекулярных реакций от давления, не описывает процесс термической диссоциации. Ограничения традиционного подхода связаны с рядом принятых допущений, позволивших существенно продвинуться в плане решения соответствующих кинетических уравнений. Однако нет основания считать «химическую» часть интеграла столкновений малым возмущением. Прежде всего это касается высокопороговых химических реакций: для таких реакций возмущение функции распределения вблизи порога сравнимо с величиной самой функции распределения ($\delta F_\alpha \sim F_\alpha$ для $E \gg kT$). Кроме того, для описания эволюции медленных (газодинамических) переменных и быстрых (кинетических) переменных требуется аккуратное и последовательное применение одного из асимптотических методов решения сингулярно возмущенных систем уравнений. Медленные (газодинамические) переменные должны вводиться путем усреднения приближенных сумматорных инвариантов.

Отказ от малости «химической» части интеграла столкновений приводит к существенному изменению в описании химических реакций. Это заключается, прежде всего, в перенормировке скоростей реакций: «константы» скоростей всех реакций зависят от концентраций всех участвующих в реакции компонентов, то есть зависимость от соответствующих парциальных давлений не является исключительным свойством мономолекулярных реакций. Во-вторых, обобщенные релаксационные характеристики (скорости реакций и релаксации) являются линейными комбинациями друг друга, что означает взаимозависимость всех реакционных и релаксационных процессов. В рамках традиционного подхода эти свойства невозможно вывести ни в каком приближении разложения Чепмена-Энскога. В третьих, все обобщенные скорости релаксации содержат слагаемые, пропорциональные дивергенции скорости, описывающие эффекты, обусловленные пространственной неоднородностью. Эти слагаемые приводят к сдвигу химического равновесия.

Полученные в настоящей работе выражения для скоростей реакций указывают на то, что в общем случае химическая кинетика выходит за рамки закона Гульдберга и Вааге.

1. Kolesnichenko E.G., Gorbachev Yu.E. Physical-chemical gas-dynamics: Challenges and solutions. AIP Conf. Proceedings 1558, 1042-1045, 2013, doi: 10.1063/1.4825684; JNAIAM, 2015 [http://www.jnaiam.org/uploads/Volume9-10/\\$Issues/\\$1-2/\\$Part/\\$III.pdf](http://www.jnaiam.org/uploads/Volume9-10/$Issues/$1-2/$Part/$III.pdf)
2. Kolesnichenko E.G., Gorbachev Yu.E. Renormalized reaction and relaxation rates. 13th ICNAAM, 23-29 September 2015, AIP Conference Proceedings, Accepted for publication.