

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ
В РАСШИРЯЮЩЕМСЯ СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ**

И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Ю. В. Чириков

(Москва)

Исследуется возможность протекания реакции диссоциации N_2O и обменной реакции $N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$ при быстром охлаждении газовой смеси в результате сверхзвукового расширения в сопле. Проведено численное решение уравнений баланса колебательной энергии и кинетики химических реакций в неравновесных условиях. Найдены значения параметров, необходимых для экспериментального наблюдения рассматриваемого явления.

Быстрый обмен колебательными квантами часто приводит к установлению квазиравновесных колебательных распределений, существующих в течение такого времени t , что $\tau^{VV} < t < \tau^{VT}$, где τ^{VV} и τ^{VT} — времена соответственно $V - V$ и $V - T$ -процессов.

Например, в системе осцилляторов A и B при достижении $V - V$ -равновесия устанавливается следующее соотношение между температурами T_A и T_B [1,2]

$$\theta_B/T_B = \theta_A/T_A - (\theta_B - \theta_A)/T \quad (1)$$

где θ_A и θ_B — характеристические температуры осцилляторов A и B соответственно, T — газовая температура.

При определенных условиях ($\theta_B > \theta_A$, $T_A, T_B \gg T$) можно осуществить значительную колебательную накачку осцилляторов с меньшей энергией кванта от осцилляторов с большей энергией кванта. В системе ангармонических осцилляторов в неравновесных условиях перекачка энергии на более высокие уровни может приводить к значительному росту «температуры» этих уровней. Распределение заселенностей по уровням ангармонического осциллятора (обычно употребляется термин «распределение Тринора») описывается уравнением [3, 4]

$$N_n = \frac{N}{Q} \exp \left\{ -n \left[\frac{\theta_1}{T_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{T} \right] \right\} \equiv \frac{N}{Q} x_n \quad (2)$$

Здесь N_n — концентрация частиц на уровне n , Q — статистическая сумма ангармонического осциллятора и его ангармоничность (°K) соответственно, T_1 — эффективная колебательная температура для уровней 1—0. Поскольку скорость многих химических реакций определяется заселенностью достаточно высоких колебательных уровней, представляет интерес рассмотреть влияние перекачки энергии в неравновесных условиях на протекание некоторых модельных реакций. Удобными в этом случае являются реакции диссоциации и обменные реакции. Константа скорости диссоциации определяется степенью колебательного возбуждения диссоциирующих молекул. Зависимость скорости обменных реакций от колебательного возбуждения исходных реагентов изучена, по-видимому, недостаточно, хотя цикл работ Бауэра с сотр. (см., например, [5]) определенно доказал решающую роль колебательного возбуждения для протекания

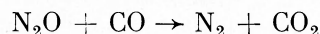
большого числа реакций обмена. Опыты в молекулярных пучках *HI* и *DI* показали [6], что эти молекулы даже при очень большой поступательной энергии (от 20 до 109 ккал/моль в системе центра масс, т. е. больше энергии активации) не вступают в реакцию обмена с образованием *HD*, если не обладают достаточной колебательной энергией.

Таким образом, если ограничиться только газодинамическими методами охлаждения (например, течение в сопле), то факторы, способствующие протеканию реакции при низких температурах, следующие:

- 1) нерезонансная колебательная накачка «рабочих» молекул от инертных двухатомных молекул с большим временем релаксации (например, N_2);
- 2) повышение заселенности высоких уровней рабочих молекул вследствие ангармоничности (см. уравнение (2)). Значительное падение плотности при течении в сопле соответственно способствует уменьшению скорости химической реакции.

В условиях отрыва колебательной температуры от поступательной заселенность достаточно высоких колебательных уровней при выполнимости распределения (2) может возрастать при понижении поступательной температуры, и в результате можно ожидать соответствующего увеличения скорости некоторых реакций диссоциации и обмена при уменьшении температуры.

В качестве объектов исследования выбраны распад N_2O и обменная реакция



Выбор таких систем обусловлен следующими обстоятельствами:

1) основной вклад в скорость реакции должны вносить уровни n , для которых еще не существенна $V - T$ -релаксация (т. е. $n < n^*$, где n^* — уровень, на котором сравниваются скорости $V - V$ - и $V - T$ -процессов). Поэтому среди процессов диссоциации наиболее подходящими являются неадиабатические реакции с преддиссоциацией;

2) энергия активации реакции $N_2O + CO$ по данным [7] равна 23 ккал/моль, т. е. для колебательных уровней с такой энергией $n < n^*$;

3) в молекулах с числом атомов больше трех трудно создать отрыв колебательной температуры от поступательной из-за большой скорости внутримолекулярного $V - V$ -обмена;

4) обе выбранные реакции являются экзотермическими, поэтому можно надеяться на ускорение реакции за счет выделяющейся колебательной энергии.

Цель данного исследования заключается в выяснении возможностей экспериментального наблюдения протекания реакций распада и обмена при течении в соплах, используемых в сочетании с ударными трубами.

Рассмотрим течение смеси 5% N_2O + 95% N_2 через плоское сопло (высота d в критическом сечении 1 мм, длина — 20 см, угол расширения $\alpha \approx 12^\circ$). Для нахождения основных характеристик течения достаточно ограничиться приближенными аналитическими соотношениями

$$T = T_0 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad \rho = \rho_0 \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right)^{1/(\gamma - 1)} \quad (3)$$

выражающими газовую температуру и плотность через число Маха (M), отношение теплоемкостей и начальные параметры T_0 , ρ_0 на входе в сопло. В смесях с малым содержанием реагирующей добавки такое приближение вполне удовлетворительно. Зависимость числа Маха по длине сопла определяется из решения уравнения

$$\left(\frac{F}{F_*}\right)^2 = \frac{1}{M^2} \left[\frac{2}{\gamma + 1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} M^2\right) \right]^{(\gamma + 1)/(\gamma - 1)}$$

где (F/F_*) — отношение текущей площади поперечного сечения к площади в критическом сечении.

Запишем уравнение для скорости изменения числа колебательных квантов, приходящихся на антисимметрическое колебание N_2O (ε_B) и колебание азота (ε_A) [4, 8]

$$\frac{d\varepsilon_A}{dt} = -\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_A^0}{\tau_A^{VT}} - Q_{10}^{01} N_B \left[\varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) - \varepsilon_B (\varepsilon_A + 1) \right] + (\varepsilon_C - \varepsilon_B) \frac{1}{N_A} \left(\frac{dN_A}{dt} \right)_C \quad (4)$$

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = -\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_B^0}{\tau_B^{VT}} + Q_{10}^{01} N_A \left[\varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) - \varepsilon_B (\varepsilon_A + 1) \right] + (D - \varepsilon_B) \frac{1}{N_B} \left(\frac{dN_B}{dt} \right)_C \quad (5)$$

Здесь ε_A^0 , ε_B^0 — равновесные значения чисел колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу; τ_A^{VT} и τ_B^{VT} — времена колебательно-поступательной релаксации молекул A и B ; N_A и N_B — плотности молекул; θ_A и θ_B — характеристические температуры; D — энергия диссоциации; Q_{10}^{01} — вероятность обмена колебательными квантами между молекулами A и B ; ε_C — количество колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу A , которая возникает в экзотермической реакции.

Воспользовавшись моделью быстрого обмена колебательными квантами [1, 8], получим уравнение для ε_B при условии $\varepsilon_B < 1$ с учетом переменной газовой температуры, химической активации молекул A и диссоциации молекул B

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = -(\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) \left[\frac{1}{\tau_B^{VT}\alpha} + \frac{K_A}{\tau_A^{VT}\alpha} \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) \right] - \varepsilon_B \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{\theta_A - \theta_B}{T} \frac{dT}{dt} + \frac{\varepsilon_C - \varepsilon_B \exp\left(-(\theta_A - \theta_B)/T\right)}{\alpha} + (D - \varepsilon_B) \frac{1}{N_B} \left(\frac{dN_B}{dt} \right)_C \quad (6)$$

$$K_A = \frac{N_A}{N_B}, \quad \alpha = 1 + K_A \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right)$$

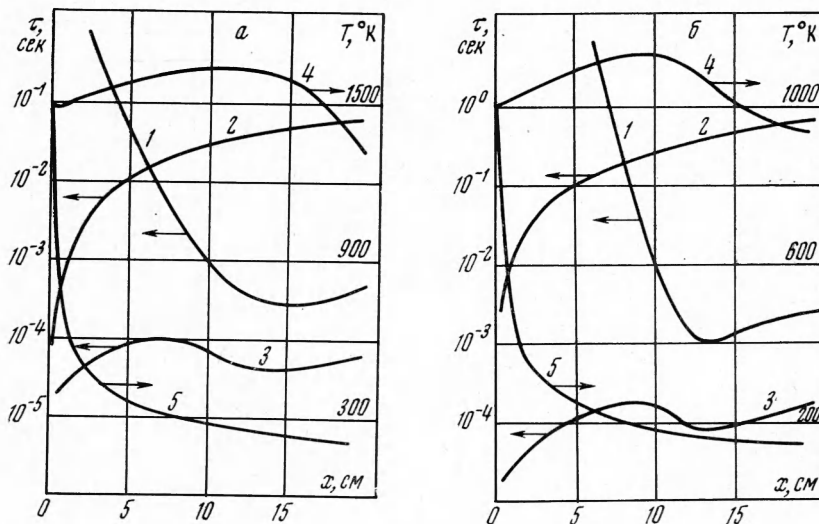
Время релаксации смеси осцилляторов A и B является функцией состава, давления и вероятностей перехода, которые в свою очередь зависят от молекулярных параметров и температуры. Вероятности $V-V$ - и $V-T$ -переходов рассчитывались по теории SSH [9]: при выводе формулы для времени релаксации [10] предполагалось условие квазистационарности для всех низкочастотных осцилляторов N_2O . При расчете течения в сопле температура симметричного и деформационного колебаний принималась равной газовой.

В условиях сильной колебательной неравновесности принимается следующий механизм диссоциации. Колебательно возбужденные молекулы N_2 эффективно накачивают антисимметричный тип колебаний N_2O , распад молекул N_2O происходит путем преддиссоциации, т. е. при переходе молекулы в непрерывный спектр с колебательного уровня, лежащего выше минимальной энергии диссоциации (для N_2O $D_{\min} = 58$ ккал/моль [7]). В наиболее простом случае скорость диссоциации (W) в неравновесных

условиях можно представить уравнением [11]

$$W = ZN_B P \frac{k}{Q} \beta Q' \exp\left(-\frac{D_{\min}}{KT}\right) \exp\left\{k\theta_B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} - \frac{\gamma_0}{3D_B}\right)\right\} (1 + J_k)^{-1} \quad (7)$$

Здесь Z — число соударений, T_1 — колебательная температура антисимметричного колебания N_2O на первом уровне, β — множитель, учитывающий вклад всех колебательных уровней в вероятности перехода $i + 1 \rightarrow i$; Q' — вероятность резонансного обмена в пределах антисиммет-

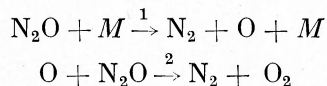


Фиг. 1 а, б

ричного колебания, параметр T_k определяет отклонения от квазиравновесия у границы диссоциации; $\gamma_0 = 0.32 \alpha^{-1} \sqrt{\mu/TE_1}$; α — характерный параметр в экспоненциальном потенциале $e^{-\alpha r}$; μ — приведенная масса столкновения; D_B — предел диссоциации для колебания B (антисимметричное колебание); P — вероятность неадиабатического перехода. Номер уровня k определяется соотношением

$$E_k = k [E_1 - (k - 1)\Delta E] \leq D_{\min} \leq E_{k+1} = (k + 1)[E_1 - k\Delta E]$$

Кинетика распада N_2O в наиболее простом виде представляется следующей схемой:

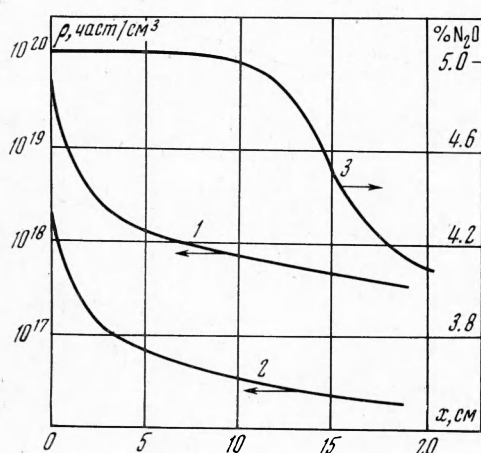


Влияние вторичной реакции рассмотрим в двух предельных случаях: 1) скорость реакции (2) достаточно велика и поддерживается квазистационарность по концентрации атомов O , т. е.

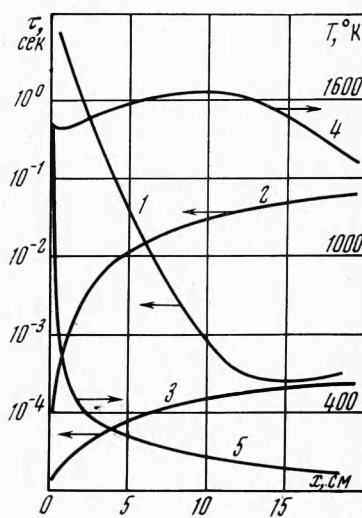
$$d[N_2O]/dt = -2k_1[N_2O][M]$$

2) охлаждение «замораживает» реакцию (2) и скорость ее пренебрежимо мала. Первый случай может реализоваться, только если практически вся энергия активации реакции (2) преодолевается за счет колебательной энергии N_2O .

Уравнение (6) совместно с уравнением энергии и кинетическим уравнением решалось численно на ЭВМ. При условии квазистационарности по реакции (2) принимаем $\epsilon_c = D/2$ (такую величину можно получить на основании результатов работы [10]). Результаты расчетов для этого случая представлены на фиг. 1, а и 1, б (фиг. 1, а — смесь 95% $N_2 + 5\% N_2O$, $T = 1500^\circ K$, $P = 10$ атм, $\tau_{1/2}$ — время полупревращения (1); τ_r — время релаксации антисимметричных колебаний N_2O при $V - V$ -равновесии с колебаниями N_2 (2); $\tau_T = T (dT/dt)^{-1}$ — характеристическое время охлаждения (3); T_B — колебательная температура антисимметричных колебаний N_2O (4); T — газовая температура (5); фиг. 1, б — $T_0 = 1000^\circ K$, $P_0 = 1$ атм, остальные обозначения, как и на фиг. 1, а).



Фиг. 2



Фиг. 3

Видно, что после $x > 5$ см характеристическое время полупревращения $\tau_{1/2}$ становится меньше τ^{VT} , а величина $\tau_{1/2}$ такова, что уже в пределах расширяющейся части сопла наблюдается заметное разложение N_2O , распределения плотностей N_2 (1), N_2O (1), N_2O (2) и процентного содержания N_2O (3) представлены на фиг. 2, $T = 1500^\circ K$, $P_0 = 10$ атм. Кроме того, при дальнейшем течении в канале постоянного сечения скорость распада превышает скорость релаксации и молекулы N_2O будут продолжать распадаться. Результирующая степень разложения будет зависеть от соотношения скорости распада и поступательного разогрева из-за химической реакции и $V - T$ -релаксации.

На фиг. 3 приведены расчеты без учета вторичных реакций для $T_0 = 1500^\circ K$, $P_0 = 10$ атм, остальные обозначения, как на фиг. 1. Качественно характер процесса такой же, как и в предыдущем случае, количественные отличия в основном относятся к скорости спада T_B и виду кривой τ_r (немонотонность τ_r на фиг. 1 обусловлена энерговыделением).

Представляют интерес результаты расчета для начальных условий $P_0 = 1$ атм, $T_0 = 1000^\circ K$ (фиг. 1, б), лежащих ниже предела теплового взрыва N_2O . Расчет показывает, что расширение смеси в сопле приводит к разложению N_2O и в таком случае реализуется принципиально новый тип перехода критического взрывного предела.

Рассмотрим реакцию

