

УДК 539.191 + 533.17

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ  
В РАСПШИРЯЮЩЕМСЯ 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  $\tau^{VV}$  и  $\tau^{VT}$  — 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  $\theta_A$  и  $\theta_B$  — 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 заселенности 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 ( $^{\circ}\text{K}$ ) 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.

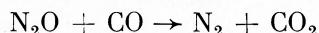
Таким образом, если ограничиться только газодинамическими методами охлаждения (например, течение в сопле), то факторы, способствующие протеканию реакции при низких температурах, следующие:

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  $T_0$ ,  $\rho_0$  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  $N_2O$  ( $\varepsilon_B$ ) и колебание азота ( $\varepsilon_A$ ) [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  $\varepsilon_A^0$ ,  $\varepsilon_B^0$  — равновесные значения чисел колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу;  $\tau_A^{VT}$  и  $\tau_B^{VT}$  — времена колебательно-поступательной релаксации молекул  $A$  и  $B$ ;  $N_A$  и  $N_B$  — плотности молекул;  $\theta_A$  и  $\theta_B$  — характеристические температуры;  $D$  — энергия диссоциации;  $Q_{10}^{01}$  — вероятность обмена колебательными квантами между молекулами  $A$  и  $B$ ;  $\varepsilon_C$  — количество колебательных квантов, приходящихся на одну молекулу  $A$ , которая возникает в экзотермической реакции.

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

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

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

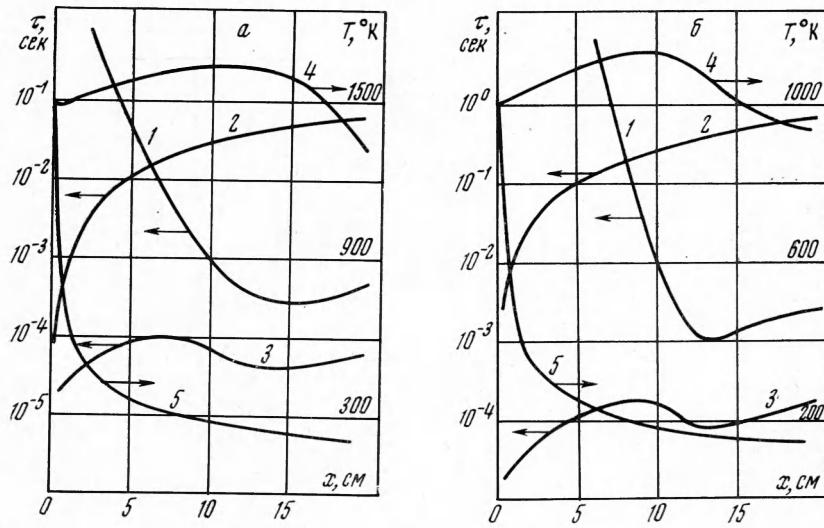
Время релаксации смеси осцилляторов  $A$  и  $B$  является функцией состава, давления и вероятностей перехода, которые в свою очередь зависят от молекулярных параметров и температуры. Вероятности  $V$  —  $V$ -и  $V$  —  $T$ -переходов рассчитывались по теории  $SSH$  [9]: при выводе формулы для времени 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]

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

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

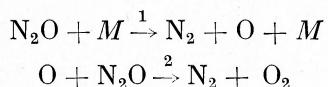


Фиг. 1 а, б

ричного колебания, параметр  $T_k$  определяет отклонения от квазиравновесия у границы диссоциации;  $\gamma_0 = 0.32 \alpha^{-1} \sqrt{\mu/TE_1}$ ;  $\alpha$  — характерный параметр в экспоненциальном потенциале  $e^{-\alpha r}$ ;  $\mu$  — 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:



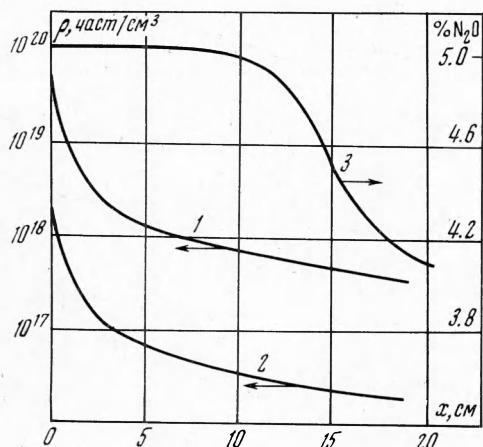
Влияние вторичной реакции рассмотрим в двух предельных случаях:

1) скорость реакции (2) достаточно велика и поддерживается квазистационарность по концентрации атомов  $O$ , т. е.

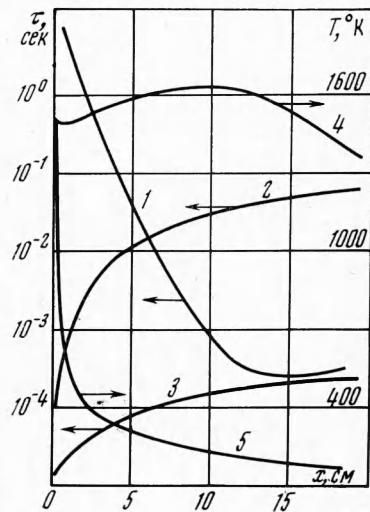
$$d[N_2O]/dt = -2k_1[N_2O][M]$$

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  $\varepsilon_c = D/2$  (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%  $N_2O$ ,  $T = 1500^\circ K$ ,  $P = 10 \text{ atm}$ ,  $\tau_{1/2}$  — время полупревращения (1);  $\tau_r$  — 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 —  $T_0 = 1000^\circ K$ ,  $P_0 = 1 \text{ atm}$ , остальные обозначения, как и на фиг. 1, а).



Фиг. 2



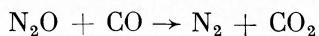
Фиг. 3

Видно, что после  $x > 5 \text{ см}$  характеристическое время полупревращения  $\tau_{1/2}$  становится меньше  $\tau^{VT}$ , 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,  $T = 1500^\circ K$ ,  $P_0 = 10 \text{ atm}$ . Кроме того, при дальнейшем течении в канале постоянного сечения скорость спада 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  $T_0 = 1500^\circ K$ ,  $P_0 = 10 \text{ atm}$ , 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  $\tau_T$  (немонотонность  $\tau_T$  на фиг. 1 обусловлена энерговыделением).

Представляют интерес результаты расчета для начальных условий  $P_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 1000^\circ K$  (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



Предположим, что скорость реакции определяется заселенностью молекул на колебательных уровнях, суммарная энергия которых превышает энергию активации  $E = 23$  ккал/моль [7]

$$W = ZP \sum_{n=0}^{n^*} N_n \sum_m N_m$$

где  $N_n$  и  $N_m$  — заселенности на уровнях  $m$  и  $n$ , определяемые из распределения Тринора (см. (2)). При этом  $E_n + E_m \geq E$ ,  $P = 10^{-3}$  — стерический множитель. Расчеты показывают, что при расширении смеси  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$  в сопле можно создать условия, при которых  $\tau_c < \tau_{\text{УТ}}$ , т. е. осуществить обменную реакцию за времена, меньшие времени релаксации. Если энерговыделение происходит преимущественно в колебательные степени свободы  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ , то это будет приводить к дальнейшему ускорению реакции. Благоприятно для поддержания неравновесности и то, что продукты реакции имеют, вообще говоря, большие времена релаксации, чем исходные реагенты.

Несмотря на приближенный характер расчета (в основном из-за того, что нет достаточно надежной теории диссоциации в неравновесных условиях), считаем, что можно надеяться на экспериментальное наблюдение распада при охлаждении в сверхзвуковом расширяющемся потоке. Кроме того, представляется весьма интересной возможность осуществления реакций обмена ( $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$ ,  $\text{HI} + \text{F}_2$  и других) за времена, меньшие времени  $V - T$ -релаксации.

Поступила 31 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кузнецов Н. М. К колебательной релаксации газов и газовых смесей. Докл. АН СССР, 1971, т. 185, стр. 866.
- Кузнецов Н. М. Колебательное квазиравновесие при быстром обмене квантами. ЖЭТФ, 1971, т. 61, стр. 949.
- Treadgold C., Rich J., Rehm R. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1798.
- Кузнецов Н. М. Кинетика диссоциации молекул в молекулярном газе. Теорет. и эксперим. химия, 1971, т. 7, стр. 22.
- Bauer S. H., Ossa E. Isotope exchange rate. III—IV. The homogeneous reactions between  $\text{H}_2 + \text{D}_2$  and  $\text{CH}_4 + \text{D}_2$ . J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 434; vol. 45, p. 444.
- Jaffe S. B., Anderson J. B. Energy requirements for the hydrogen iodide reaction. J. Chem. Phys., 1969, vol. 49, p. 2859.
- Linn M. C., Bauer S. H. Bimolecular reaction of  $\text{N}_2\text{O}$  with CO and recombination of O and CO. J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 3377.
- Гордиец Б. Ф., Оsipов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика нерезонансного колебательного обмена и молекулярные лазеры. ЖЭТФ, 1971, т. 60, стр. 75.
- Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and dispersion of ultrasonic waves N. Y., Acad. Press., 1969.
- Заслонко И. С., Когарко С. М., Можухин Е. В., Демин А. И. О возможности получения инверсной населенности в экзотермических реакциях распада. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 5, стр. 1121.
- Гордиец Б. Ф., Оsipов А. И., Шелепин Л. А. Кинетика неравновесной диссоциации и приложения к молекулярным лазерам. ЖЭТФ, 1971, т. 61, стр. 562.