

О ТЕЧЕНИИ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНОЙ СМЕСИ $H_2 - Cl_2 - Ar$ ЗА ОТОШЕДШЕЙ УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

С. М. Гилинский, В. П. Шкадова, Т. С. Новикова
(Москва)

1. Интерес к исследованию галеноводородных смесей связан с проблемой изучения и создания химических газовых лазеров. В последние годы появился ряд работ [1—5], где рассматривались вопросы о механизме реакции в таких смесях, о скоростях образования и временах жизни возбужденных продуктов; условия, при которых может иметь место инверсия. В работе [2] показано, что в неподвижной смеси $H_2 - Cl_2 - Ar$ при инициировании реакций путем фотолиза от мощной лампы-вспышки вынужденное излучение происходит за счет перехода молекул HCl с первого возбужденного колебательного состояния на основное. Целью настоящей работы является проверка возможности получения такого же эффекта при инициировании химических реакций ударной волной перед телом, движущимся с большой скоростью в галеноводородной смеси.

2. Рассматривается течение химически реагирующей смеси газов в ударном слое перед сферой радиуса R_0 . Набегающий на сферу поток газа считается стационарным, однородным и имеет среднюю скорость v_∞ , температуру T_∞ и давление p_∞ . Иницирование химических реакций между компонентами смеси происходит вследствие повышения температуры при прохождении газа через ударную волну. Эффектами вязкости, теплопроводности, диффузии, ионизации пренебрегаем, каждая компонента смеси считается совершенным газом.

Исследование неравновесного потока в ударном слое проводится численно на основе решения полной системы газодинамических уравнений. В качестве граничных условий используются соотношения Рэнкина-Гюгонио на ударной волне и условие непротекания на теле. Состав смеси при переходе через ударную волну предполагается неизменным ($\gamma_{i\infty} = \gamma_{is}$), а возбуждение колебаний в молекулах H_2 , Cl_2 происходит равновесно. Интегрирование нелинейной эллиптическо-гиперболической системы уравнений производилось на ЭВМ с помощью численной схемы [6] известного метода [7]. Система координат и необходимые обозначения приведены на рис. 1.

Для анализа сложного взаимодействия в смеси $H_2 - Cl_2$ была взята наиболее подробная физико-химическая модель, учитывающая химическое взаимодействие между компонентами, колебательные переходы между уровнями молекулы HCl [1]. Инверсия населенностей возможна у колебательно-возбужденных промежуточных продуктов реакции молекул HCl . Поэтому кроме основного невозбужденного состояния $HCl(0)$ учитывалось 5 колебательно-возбужденных состояний молекулы $HCl(v)$, причем каждое состояние рассматривалось как независимая компонента. Распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы предполагалось равновесным, и все компоненты рассматривались в основном электронном состоянии.

При этих предположениях смесь газов в ударном слое состоит из 11 компонент: H_2 , Cl_2 , Ar , H , Cl , $HCl(v)$, $v=0, 1, 2, 3, 4, 5$ (индекс v

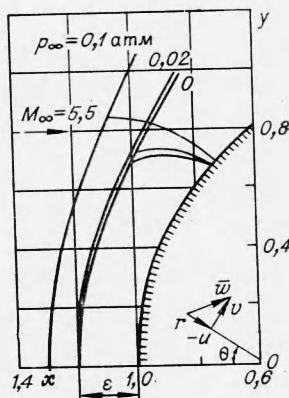
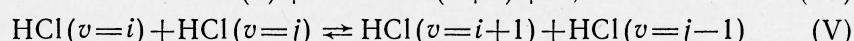
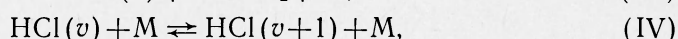
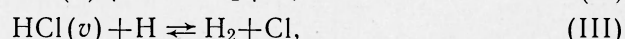
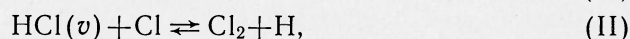
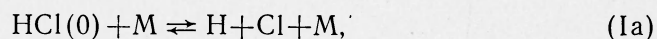


Рис. 1.

здесь обозначает отдельный колебательный уровень). Инертный Ag добавляется в систему в качестве разбавителя. Учитывается его вклад в энтальпию смеси, а также отличие эффективности по сравнению с другими составляющими смеси как партнера в столкновениях.

При выборе минимального количества основных реакций между компонентами смеси в основном были использованы рекомендации работы [1]:



Полная схема содержит 29 реакций.

Рассмотрим кратко роль каждой группы реакций. Реакции группы (I) есть тримолекулярные реакции диссоциации, поставляющие в смесь активные центры — атомарные H и Cl. В двух последних реакциях учитывается наибольшая активность (по сравнению с другими компонентами смеси) соответственно H и Cl, действующих как третье тело. Для реакции диссоциации HCl измерения в ударных трубах показали, что HCl в качестве партнера в столкновениях равноэффективен с Ag, H₂ и другими компонентами.

Реакции группы (II) являются наиболее важными экзотермическими реакциями в этой системе, так как они могут создавать в определенных условиях инверсию населенности колебательных уровней молекулы HCl. Выбор констант скоростей реакций внутри данной группы основан на расчетах и экспериментах в ударных трубах [3]. Преимущественное направление реакций — в сторону образования возбужденных молекул HCl(v).

Реакции группы (III) рассматриваются в данной системе как основной путь, по которому происходит опустошение высоких колебательных уровней HCl, хотя скоростью обратного процесса здесь пренебрегать нельзя. В начальный момент реакции протекают с образованием HCl(v). Поскольку экспериментальные данные для реакций с участием высоких колебательных уровней HCl отсутствуют, для констант скоростей этих реакций был взят одинаковый предэкспоненциальный множитель, а энергия активации — соответственно увеличивалась по мере увеличения энергии состояния. Необходимо подчеркнуть тесное взаимодействие реакций групп (II) и (III).

Реакции группы (IV) представляют процесс переноса энергии от колебательных степеней свободы молекул HCl к поступательным и обратно, рассматриваемый как обмен одним квантом. Константа скорости реакции с участием HCl(0) была определена экспериментально, а константы скоростей остальных реакций получены для модели гармонического осциллятора: $K_v/K_{v-1} = v/v-1$. Последнее соотношение отражает тот факт, что быстрее всего опустошаются наивысшие колебательные уровни. Как и в реакциях диссоциации, учитывалась различная эффективность партнера в столкновениях.

Обмен энергией между различными колебательно-возбужденными уровнями, рассматриваемый также как обмен единственным квантом, представлен реакциями группы (V).

Константы скоростей реакции, идущих в направлении справа на лево, записывались в виде $K_{r,i} = A_i T^{n_i} \exp(-D_i/RT)$. Значения параметров A_i , n_i и D_i взяты из работ [1, 5, 8] и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Тип реакции	x	A	n	D
Ia	H ₂ , Cl ₂ , Ar, H, Cl, HCl (<i>i</i>)	6,776 · 10 ²¹	-2	102170
Iб	Cl ₂ , Cl, Ar, HCl (<i>i</i>)	10 ¹⁸	-1	0
	H ₂	2,5 · 10 ¹⁵	-1	0
	H	2 · 10 ¹⁹	-1	0
Iв	H ₂ , H, Ar, HCl (<i>i</i>)	6,15 · 10 ²¹	-2,087	57080
	Cl ₂	6,15 · 10 ²²	-2,087	57080
	Cl	0,016 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
II	HCl (<i>i</i>)	0,48 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
		1,13 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
		1,61 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
		0,32 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
		0,032 · 10 ¹⁶	-0,05	2620
III	HCl (<i>i</i>)	8,3 · 10 ¹³	0	5480
		8,3 · 10 ¹³	0	13730
		8,3 · 10 ¹³	0	21683
		8,3 · 10 ¹³	0	29338
		8,3 · 10 ¹³	0	36696
		8,3 · 10 ¹³	0	43756
IV	Cl ₂ , H ₂ , H, HCl (<i>i</i>)	8 · 10 ¹	3	0
		16 · 10 ¹	3	0
		24 · 10 ¹	3	0
		32 · 10 ¹	3	0
		40 · 10 ¹	3	0
V	HCl (<i>j</i>), HCl (<i>i</i>)	7 · 10 ¹²	0,5	2400
		2,1 · 10 ¹³	0,5	6000
		2,3 · 10 ¹²	0,5	7600
		2,3 · 10 ¹²	0,5	7600
		7 · 10 ¹²	0,5	2400
		2,1 · 10 ¹³	0,5	6000
		2,3 · 10 ¹²	0,5	7600
		7 · 10 ¹²	0,5	2400
		2,1 · 10 ¹³	0,5	6000

Константа равновесия, осуществляющая связь между скоростями прямой и обратной реакций, вычислялась в предположении равновесного распределения внутренней энергии по всем степеням свободы для H₂, Cl₂ и по вращательным и поступательным степеням свободы — для колебательно-возбужденных молекул HCl(*v*).

Термодинамические функции h_i и c_{pi} для H₂, Cl₂, H, Cl, Ar определялись при помощи полиномов по T , затабулированных в работе [9]. Приведенный термодинамический потенциал Φ для молекул HCl(*v*) вычислялся через статистические суммы по вращательным состояниям для каждого колебательного уровня и представлен в виде

$$\Phi_v = 3,44 + 4,97 \ln T + 1,98 \left[\ln \frac{T}{a_v} + \frac{b_v}{T} + c_v T \right] - \frac{I_v}{T}.$$

Константы a_v , b_v и c_v , зависящие от квантового числа v , и энтальпия I_v каждого колебательного уровня приведены в табл. 2.

3. Рассмотрим результаты расчетов обтекания сферы радиуса $R_0=0,1$ см смесью газов H_2-Cl_2-Ar . Начальная температура смеси $T_\infty=300^\circ K$, число M_∞ набегающего потока $4,5 \div 5,5$, давление $0 \leq p_\infty \leq \leq 0,1$ атм. Основная часть расчетов проведена для смеси 12,5% $H_2-4,5\%$ $Cl_2-83\%$ Ar (смесь 1). Так как смесь H_2-Cl_2 является малоизученной и экспериментальные данные по ней практически отсутствуют, то диапазон изменения начальных параметров задачи был выбран на

Таблица 2

№ уровня	a_v	b_v	$c_v \cdot 10^6$	I_v
0	15,2382	5,0794	6,5681	-24091
1	—	—	—	-15786,36
2	14,1503	4,7168	7,428	-7780,82
3	13,7192	4,5731	7,8495	-72,32
4	13,2906	4,4302	—	7340,44
5	—	—	—	14457,86

основании предыдущего опыта работы со смесью H_2-O_2 и H_2 —воздух, а также из соображений возможности экспериментального изучения этой смеси на баллистической установке Института механики МГУ. Отличительной чертой смеси H_2-Cl_2 является относительно слабое, суммарное влияние физических процессов на газодинамику течения. Тепловой баланс включенных в систему химических реакций таков, что реакции диссоциации водорода и хлора поглощают основную часть тепла, выделенного за счет обменных реакций между молекулами H_2, Cl_2, HCl и активными радикалами H и Cl , и общее количество тепла, выделяющегося в ударном слое, невелико. Поэтому в данной смеси не наблюдается резкого фронта тепловыделения и, несмотря на «взрывной» характер химических реакций и вызванное этим резкое изменение состава смеси, газодинамические функции меняются плавно во всем ударном слое (рис. 2—4), где η —нормирующая переменная; $\eta=0$ —скачок; $\eta=1$ —тело; сплошные линии на всех рисунках относятся к оси симметрии, а штриховые—к лучу $\Theta=0,7$ в трансзвуковой области.

Было исследовано влияние изменения давления в набегающем потоке на газодинамические и кинетические параметры. Наиболее заметное влияние p_∞ оказывает на распределение плотности и температуры, а также на величину отхода ударной волны. Причем, если сгорание Cl_2 происходит в непосредственной близости от поверхности тела ($p_\infty=0,02$ атм), то изменение отхода ударной волны незначительно по сравнению с течением при $p_\infty=0$. Но если компоненты смеси прореагировали в середине ударного слоя ($p_\infty=0,1$ атм), то отход ударной волны увеличивается существенно. С увеличением давления область наиболее активного образования компонент приближается к ударной волне.

Расчеты для смеси 25% $H_2-4,5\%$ $Cl_2-70,5\%$ Ar (смесь 2) показали, что увеличение начальной концентрации водорода приводит к уменьшению количества атомов хлора почти вдвое за счет более интенсивного поглощения их в

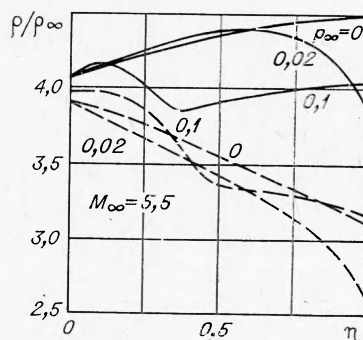


Рис. 2.

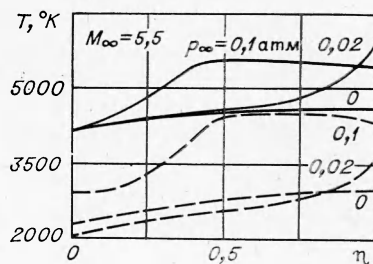


Рис. 3.

реакциях группы (III) (рис. 5), при этом величина общего тепловыделения в потоке не меняется.

В процессе расчетов обнаружилась сильная зависимость плотности, температуры и состава смеси от числа M_∞ . С уменьшением M_∞ область активного образования компонент быстро приближается к телу. Некоторые варианты из этой серии расчетов представлены на рис. 6, 7. Видно, что при $M_\infty=4,5$ относительное тепловыделение в потоке больше, чем при $M_\infty=5,5$. Это обусловлено тем, что реакции Cl_2 и H_2 при меньших скоростях протекают медленнее.

Опираясь на проведенные расчеты, удается проследить следующий механизм протекания химических реакций в смеси H_2-Cl_2 (рис. 8).

Непосредственно за ударной волной повышение температуры смеси инициирует реакции диссоциации Cl_2 и H_2 , причем диссоциация хлора протекает существенно быстрее диссоциации водорода. Поступающий в смесь активный тяжелый атом хлора вступает в обменные реакции с молекулярным водородом (реакции (III)) с образованием молекул $HCl(v)$ и атомарного водорода. Образующийся активный атом H сразу же начинает реагировать с молекулами хлора, полностью поглощаясь в реакциях группы (II). Когда количество атомов хлора в потоке станет достаточно большим, реакции группы (III) начинают обгонять реакции группы (II), чем объясняется наличие максимума в концентрации Cl . К этому времени молекулы хлора почти полностью продиссоциировали и вследствие этого скорости реакций группы (II) резко уменьшаются до нуля и меняют знак, а скорости реакций группы (III) по-прежнему велики и на этом этапе они являются ведущими реакциями, поставляя в смесь молекулы $HCl(v)$ и атомарный водород. Возникает резкий градиент в концентрации γ_H , тогда как количество атомов хлора в смеси быстро уменьшается. Дополнительный вклад в этот процесс дают реакции группы (II), которые идут уже в обратном направлении, поглощая $HCl(v)$, причем в силу различия скоростей реакций для отдельных колебательных уровней HCl более интенсивно поглощаются молекулы HCl , находящиеся на третьем и втором колебательных уровнях. Именно это обстоятельство объясняет наличие резких максимумов в

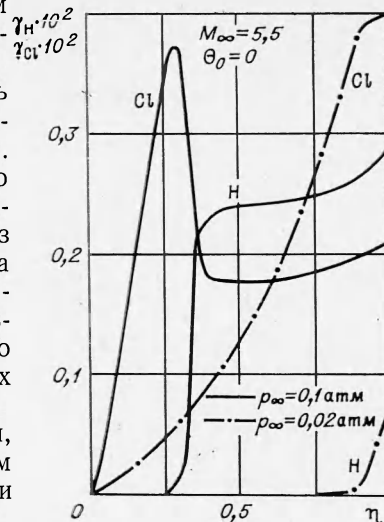


Рис. 4.

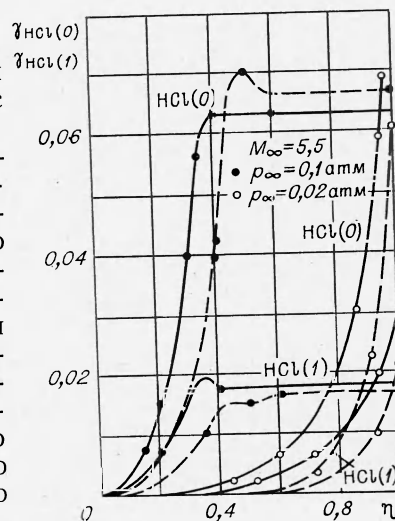


Рис. 5.

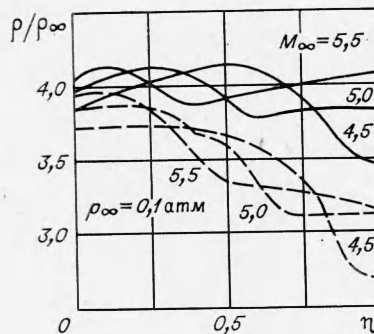


Рис. 6.

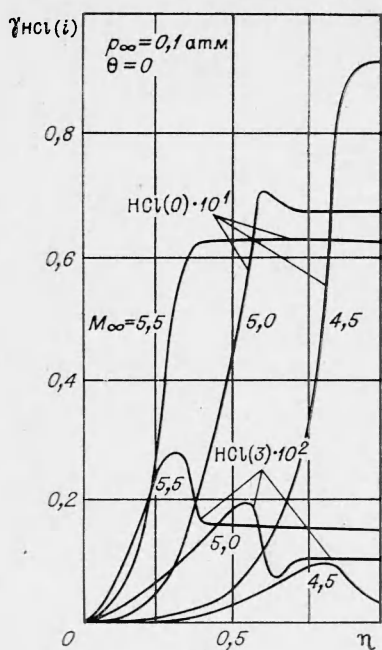


Рис. 7.

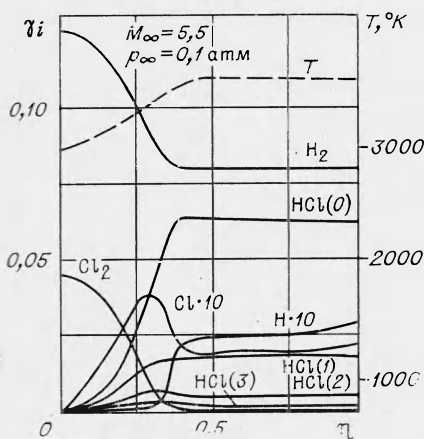


Рис. 8.

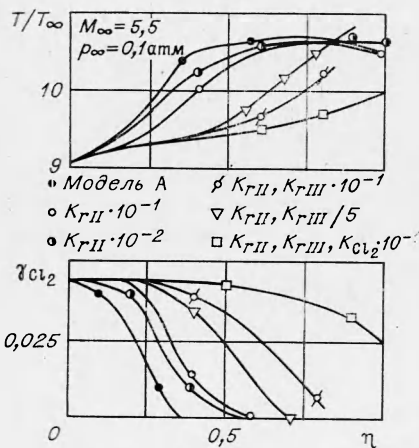


Рис. 9.

концентрациях $\gamma_{\text{HCl}(2)}$ и $\gamma_{\text{HCl}(3)}$, значительно более слабый максимум в концентрации $\gamma_{\text{HCl}(1)}$ и монотонный выход на свое равновесное значение концентрации $\gamma_{\text{HCl}(0)}$. Полное исчезновение молекулярного хлора как основного поставщика активных радикалов приводит систему в состояние равновесия.

Необходимо отметить, что описанный выше механизм химических реакций на потоке смеси $\text{H}_2\text{—Cl}_2$ не соответствует выводам работы [1], где реакции группы (III) протекали всегда в сторону разрушения молекул $\text{HCl}(v)$. Однако из работы [1] не ясно, в каком диапазоне начальных параметров наблюдалось такое явление.

Известно, что относительные величины констант скоростей рассматриваемых реакций сильно влияют на поведение и состав смеси. С целью изучения этого влияния проведено изменение констант скоростей ведущих групп реакций в варианте с $p_\infty = 0,1$ атм, $M_\infty = 5,5$. Помимо первоначально выбранной системы констант скоростей, которая приведена в табл. 1 и которая всюду в дальнейшем будет обозначаться моделью А (смесь 2), рассматривались еще 5 моделей, где константы скоростей групп (II) и (III) реакций, а также реакции диссоциации хлора уменьшались на 1—2 порядка. Результаты этих расчетов иллюстрируют рис. 9—10.

Видно, что одновременное уменьшение констант скоростей всех ведущих реакций на один порядок сдвигает область активного образования компонент непосредственно к поверхности тела. Тепловыделение в потоке, при этом очень слабое (прирост температуры $\sim 250^\circ$), успевает продиссоциировать всего лишь $\sim 15\%$ H_2 и $\sim 30\%$ Cl_2 , а концентрации активных радикалов H , Cl и HCl еще далеки от своих равновесных значений.

Если увеличивать скорость диссоциации Cl_2 до первоначальной величины, а K_{rII} и K_{rIII} оставить уменьшенными на порядок, то вследствие резкого увеличения числа атомов хлора повышается скорость образования атомарного водорода и радикалов $\text{HCl}(v)$ в третьей группе реакций, причем быстрее всего растет концентрация $\text{HCl}(0)$, так как константы скорости

внутри этой группы реакций выбраны с учетом модели гармонического осциллятора для колебательных уровней. Образовавшийся активный атом водорода вступает в обменную реакцию с молекулярным хлором, что приводит к еще более резкому увеличению концентрации атомов хлора. Описанные выше эффекты усиливаются, если K_{rII} и K_{rIII} уменьшены в 5 раз от своих первоначальных значений.

Нужно заметить, что для констант скоростей реакций группы (II) существует большой разброс в значениях. Уменьшение K_{rII} на два порядка привело к значительному смещению области наибольшего тепловыделения в сторону поверхности тела. Газодинамические параметры течения почти не изменялись, тогда как в составе смеси произошли следующие изменения: заметно уменьшился градиент концентрации атомарного водорода вследствие того, что реакции группы (II) теперь не успевают поглотить H полностью и равновесное значение η_H значительно выше, чем в модели А. Замедленные реакции группы (II) слабо влияют на образование и поглощение атомов хлора. Основной вклад дает диссоциация, поэтому градиент γ_{Cl} тоже уменьшается, и вместо острого пика имеется слабый максимум с выходом на новое равновесное значение. По этой же причине исчезают максимумы в концентрациях молекул $HCl(v)$, $v=1, 2, 3$, как это наблюдалось в модели А.

В заключение отметим, что в движущемся потоке смеси H_2-Cl_2-Ag перед телом в исследованном диапазоне параметров не была получена инверсия колебательно-возбужденных уровней молекулы HCl при всевозможных вариациях констант скоростей основных групп реакций.

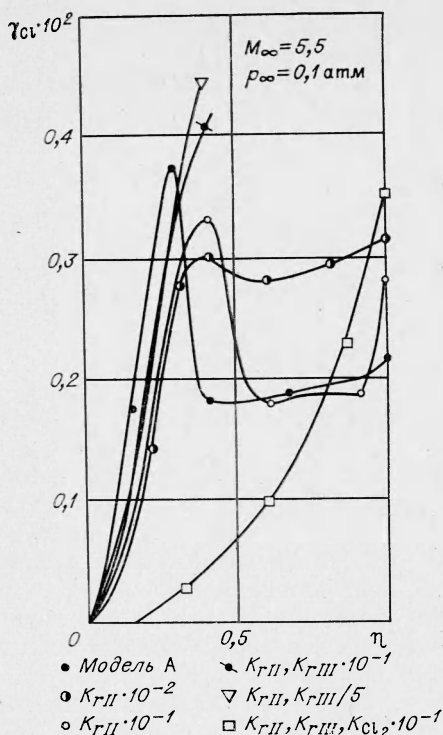


Рис. 10.

Поступила в редакцию
12/II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Cohen, T. A. Jacobs a. o. Inter. Journal of chemical kinetics, 1969, 1, 6.
2. P. H. Cornwell, A. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3.
3. C. T. Bowman, D. F. Scery. J. Chem. Phys., 1969, 50, 4.
4. T. Bowen, K. Overholser. Astronautica Acta, 1969, 14, 475—486.
5. T. A. Jacobs, R. R. Jiedt and N. Cohen. J. Chem. Phys., 1967, 47, 1.
6. В. П. Шкадова. Изв. АН СССР, МЖТ, 1969, 1.
7. С. М. Гилинский, Г. Ф. Теленин, Г. Г. Тиняков. Изв. АН СССР, ОТН, Мех. и машин., 1964, 4.
8. В. Н. Кондратьев. Константы скоростей газофазных реакций. М., «Наука», 1970.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. Т. I. М., Изд-во АН СССР, 1962.