

О КИНЕТИКЕ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

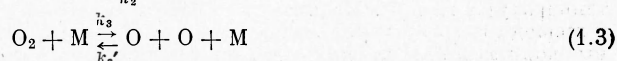
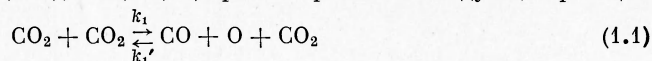
С. А. Лосев, Л. Б. Теренина

(Москва)

Решение ряда задач внешнего и внутреннего обтекания тел потоком нагретого газа, содержащего свободные или связанные атомы углерода и кислорода, требует знания кинетики физико-химических процессов в окислах углерода. Настоящая работа посвящена рассмотрению вопроса о кинетике диссоциации углекислого газа при высокой температуре (до 6000° К).

Изучению кинетики диссоциации молекул углекислого газа посвящено несколько работ, в числе которых — исследование авторов [1], а также работа Бребса, Беллса и Златарича [2]. В работе [1] удалось измерить скорость диссоциации молекул CO₂ при 3000—5500° К; в этой работе, однако, анализировались явления лишь в непосредственной близости к фронту ударной волны (около 3—4 мм), где распад лишь только начинается и молярная доля CO₂ мало отличается от единицы. При этом учитывалась лишь одна прямая реакция диссоциации CO₂ + CO₂ → CO + O + CO₂; роль других возможных реакций осталась неясной. Бребс и др. [2] измерили скорость диссоциации CO₂ в смеси с аргоном при 2550—3000° К. Авторы [2] выдвинули гипотезу о распаде молекул CO₂ через электронно-возбужденное состояние ³Π с энергией, близкой к энергии активации. Однако и здесь не проанализирован возможный вклад других реакций в механизм диссоциации CO₂. Большое число работ посвящено изучению кинетики обратного процесса — горению окиси углерода с образованием углекислого газа; тем не менее, однозначного вывода о механизме и скорости процессов образования и диссоциации двуокиси углерода из этих работ сделать пока невозможно.

1. Постановка задачи. Рассмотрим задачу о диссоциации молекул в потоке за фронтом ударной волны, распространяющейся в чистом углекислом газе. Конечной целью решения такой задачи будет нахождение распределения термодинамических характеристик и концентраций компонент газа в потоке за фронтом ударной волны, это позволит провести сравнение с результатами проведенных экспериментов и оценить достоверность сделанных допущений. Предположим, что за фронтом ударной волны очень быстро устанавливается равновесие по всем внутренним степеням свободы молекул CO₂ и далее начинается процесс диссоциации, причем протекают следующие реакции



где k_j и k_j' — константы скоростей прямых и обратных реакций.

Кинетические уравнения для полного изменения концентрации i -й компоненты во времени (вследствие химических превращений и из-за изменения плотности газа) для одномерного установившегося потока имеют вид [3]

$$\frac{dn_i}{dt} = \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_* - \frac{n_i}{v} \frac{dv}{dt}, \quad \left(\frac{dn_i}{dt} \right)_* = (K_i)_* \quad (1.4)$$

Здесь и в дальнейшем $(K_i)_*$ относится к изменению концентрации вследствие химических превращений. Воспользуемся соотношениями

$$\rho = \sum_i \mu_i n_i, \quad \mu = \sum_i \mu_i x_i \quad \left(x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} \right) \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{v} \frac{dv}{dt} = - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}, \quad \frac{dn_i}{dt} = n \frac{dx_i}{dt} + x_i \frac{dn}{dt} \quad (1.6)$$

Здесь x_i — молярная доля i -й компоненты. Уравнение (1.4) представим в виде

$$\frac{1}{n} (K_i)_* = \frac{dx_i}{dt} - \frac{x_i}{\mu} \sum_i \mu_i \frac{dx_i}{dt} \quad (1.7)$$

Запишем далее соотношения для законов сохранения потоков массы, импульса и энергии для газа за фронтом ударной волны для одномерного установившегося течения без учета вязкости, теплопроводности и диффузии

$$\rho_1 V = \rho v, \quad p_1 + \rho_1 V^2 = p + \rho v^2, \quad H_1 + \frac{1}{2} V^2 = H + \frac{1}{2} v^2 \quad (1.8)$$

уравнение состояния и закон Дальтона

$$p = \frac{\rho RT}{\mu}, \quad p = \sum_i p_i \quad (1.9)$$

а также уравнение, отражающее постоянство отношения числа атомов углерода к числу атомов кислорода в единице объема

$$\frac{n_1 + n_2}{2n_1 + n_2 + 2n_3 + n_4} = \frac{1}{2} \quad (1.10)$$

Здесь индексы 1, 2, 3, 4 соответствуют компонентам CO_2 , CO , O_2 и O .

В данной задаче другие компоненты не учитываются, так как их содержание за фронтом ударной волны при $T < 6000^\circ \text{K}$ в чистом углекислом газе крайне незначительно. Соотношения (1.9) и (1.10) позволяют выразить x_2 и x_4 через x_1 и x_3

$$x_2 = 1/2 (1 - x_1 + x_3), \quad x_4 = 1/2 (1 - x_1 - 3x_3) \quad (1.11)$$

Тогда молекулярный вес смеси можно представить в виде

$$\mu = 1/2 \mu_1 (1 + x_1 + x_3)$$

Удельная скорость изменения концентрации $n^{-1} (K_i)_*$ зависит от удельных скоростей S_j реакций (1.1) — (1.3); так, для CO_2 и O_2

$$n^{-1} (K_1)_* = S_1 - S_2, \quad n^{-1} (K_3)_* = S_2 - S_3 \quad (1.12)$$

где

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{n} (-k_1 n_1^2 + k_1' n_1 n_2 n_4) = \left(\frac{p}{kT}\right) k_1 x_1 \left(x_1 - \frac{p}{R_{(1.1)}} x_2 x_4\right) \\ -S_2 &= \frac{1}{n} (-k_2 n_1 n_4 + k_2' n_2 n_3) = -\left(\frac{p}{kT}\right) k_2 \left(x_1 x_4 - \frac{x_2 x_3}{R_{(1.2)}}\right) \\ -S_3 &= \frac{1}{n} (-k_3 n_3 n + k_3' n_4^2 n) = -\left(\frac{p}{kT}\right) k_3 \left(x_3 - \frac{p}{R_{(1.3)}} x_4^2\right) \end{aligned} \quad (1.13)$$

Таким образом, используя приведенные выше соотношения, можно свести задачу к решению системы уравнений первого порядка относительно x_1 и x_3

$$\frac{dx_1}{dt} = (1 + x_1)(S_1 - S_2) + x_1(S_2 - S_3) \quad (1.14)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = (1 + x_3)(S_2 - S_3) + x_3(S_1 - S_3) \quad (1.15)$$

Одной из основных величин, входящих в правую часть этих уравнений, является температура газа T . Используя выражения закона сохранения потока энергии (1.8) и проводя некоторые упрощения, можно получить для T явное выражение через молярные доли x_1 и x_3 и скорость ударной волны V . Входящая в (1.8) энтальпия газа равна

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{\mu} \sum_i h_i x_i = \frac{1}{\mu} \left\{ x_1 \left(i_1 - \frac{h_2 + h_2^\circ + h_4 + h_4^\circ}{2} \right) + \right. \\ &+ \left. x_3 \left(h_3 + \frac{h_2 + h_2^\circ - 3h_4 - 3h_4^\circ}{2} \right) + \frac{h_2 + h_2^\circ + h_4 + h_4^\circ}{2} \right\} \end{aligned} \quad (1.16)$$

Здесь h_i — молярные энтальпии компонент, h_2° , h_4° — молярная энтальпия при абсолютном нуле. Значения h_i в области 2000 — 6000°K можно аппроксимировать линейной зависимостью от температуры, допуская отклонения от 1.5 до 4%

$$h_i = b_i T + a_i \quad (1.17)$$

Тогда, вводя величину

$$C = 1/2 \mu_1 H_1 + 1/2 \mu_1 V^2 [1 - (\rho_1/\rho)^2] \quad (1.18)$$

и используя (1.8), получаем

$$\begin{aligned} T &= [2Cf^{-1} (1 + x_1 + x_3) - x_1 (2a_1 - a_2 - a_4 - h_2^\circ - h_4^\circ) - x_3 (2a_3 + a_2 - 3a_4 + h_2^\circ - \\ &- 3h_4^\circ) - (a_2 + a_4 + h_2^\circ + h_4^\circ)] \times [b_2 + b_4 + x_1 (2b_1 - b_2 - b_4) + x_3 (2b_3 + b_2 - 3b_4)]^{-1} \end{aligned} \quad (1.19)$$

где $f = 4.18 \cdot 10^7 \text{ эрг/кал}$ — механический эквивалент тепла.

Будем предполагать, что давление газа в неравновесной области потока меняется незначительно ($p \approx \text{const}$). Плотность газа определяется из уравнения состояния

$$\rho = \frac{p \mu_1}{fRT} \frac{1 + x_1 + x_3}{2} \quad (1.20)$$

Итак, в окончательном виде задача заключается в решении системы дифференциальных уравнений (1.14), (1.15) с учетом соотношений (1.11), (1.13), (1.18), (1.19), раскрывающих правые части этих уравнений. В качестве начального условия можно положить, что в момент начала диссоциации ($t = 0$) имеем $x_1 = 1$, $x_3 = 0$.

2. **Исходные данные.** Для проведения расчетов необходимо задание числовых значений ряда величин. Наиболее важно задание констант скоростей реакций k_1 , k_2 , k_3 . Для k_1 в качестве первого приближения можно воспользоваться выражением [1]

$$k_1 = \alpha_1 3 \cdot 10^7 \left(\frac{D_1}{RT} \right)^6 \sqrt{T} \exp \left(- \frac{D_1}{RT} \right) \frac{\text{см}^3}{\text{моль сек}} \quad (2.1)$$

Величина k_2 неизвестна. В качестве исходного выражения для k_2 воспользуемся соотношением, полученным В. Н. Кондратьевым путем анализа скоростей реакций с молекулами, имеющими похожую структуру

$$k_2 = \alpha_2 6 \cdot 10^{12} \exp \left(- \frac{35000}{RT} \right) \frac{\text{см}^3}{\text{моль сек}} \quad (2.2)$$

Третья реакция хорошо исследована и константа k_3 известна с достаточной степенью точности¹; для конкретности возьмем k_3 для столкновений $\text{O}_2 - \text{N}_2$

$$k_3 = 2.5 \cdot 10^{11} \left(\frac{D_3}{RT} \right)^{1.5} \sqrt{T} \exp \left(\frac{D_3}{RT} \right) \frac{\text{см}^3}{\text{моль сек}} \quad (2.3)$$

Здесь D_1 и D_3 — энергия диссоциации CO_2 (на CO и O) и O_2 соответственно. Множители α_1 и α_2 введены в (2.1) и (2.2) из-за необходимости варьирования этих величин.

Константы равновесия для реакций (1.1) — (1.3) вычислялись по константам равновесия реакций $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ ($R'_{(1.1)}$), $\text{O}_2 = 2\text{O}$ ($R_{(1.3)}$), заимствованных из таблиц [4]

$$R_{(1.1)} = R'_{(1.1)} \sqrt{R_{(1.3)}}, \quad \bar{R}_{(1.2)} = \frac{R'_{(1.1)}}{\sqrt{R_{(1.3)}}} \quad (2.4)$$

Для $R'_{(1.1)}$ и $R_{(1.3)}$ были подобраны аналитические соотношения типа

$$\lg R'_{(1.1)} = \frac{a}{T} + b, \quad \lg R_{(1.3)} = \frac{c}{T} + d \quad (2.5)$$

где $a = 1.437 \cdot 10^4$, $b = 4.305$, $c = -0.267 \cdot 10^5$, $d = 6.989$. В области $2000 < T < 6000^\circ \text{K}$ получаемые при этом значения не отличаются от табличных более чем на 15%, что является вполне удовлетворительным.

Для молярной энтальпии компонент, в соответствии с (1.17), были приняты значения (кал/моль)

$$\begin{aligned} h_1 &= 14.687T - 5280, & h_3 &= 9.301T - 2378 \\ h_2 &= 8.795T - 1956, & h_4 &= 4.986T + 172 \end{aligned} \quad (2.6)$$

а также $h_2^0 = 66770$ кал/моль, $h_4^0 = 58970$ кал/моль.

Для проведения расчетов необходимо задать скорость ударной волны и начальные значения температуры перед началом диссоциации T_0 и давления p . Эти значения находились при помощи соотношений (1.8) в предположении равновесного возбуждения колебаний молекул CO_2 и отсутствия распада (для заданных величин скорости ударной волны и условий перед фронтом ударной волны).

3. **Решение задачи.** Решение предпринималось при помощи электронной вычислительной машины. Вычисления проводились по методу Рунге — Кутты по стандартной программе. Задача решалась с постоянным шагом по времени, равным $\Delta t = 2 \cdot 10^{-6}$ сек. Проверка показала, что уменьшение шага в десять раз на результат интегрирования влияния не оказывало. Окончание счета осуществлялось в том случае, когда разность температуры между соседними точками составляла 5° . Всего было подсчитано тридцать различных вариантов задания скорости ударной волны и давления газа; в некоторых случаях варьировались значения α_1 и α_2 .

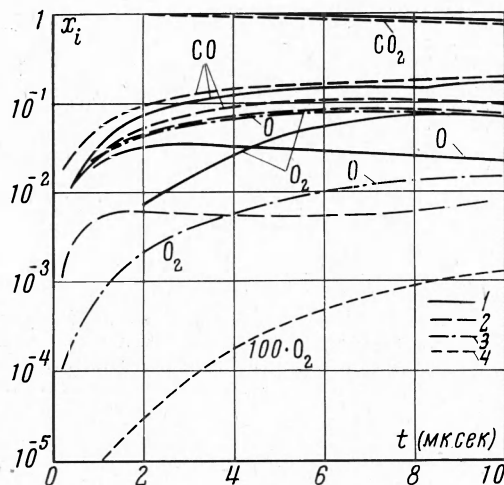
Результаты расчетов удобно представить в лабораторной системе координат, когда газ перед фронтом ударной волны покоится. Для этого надо перейти к отсчету времени t^0 в лабораторной системе при помощи соотношения

$$t^0 = \int_0^t \frac{\rho_1}{\rho} dt \quad (3.1)$$

Значения t^0 также вычислялись одновременно с другими величинами.

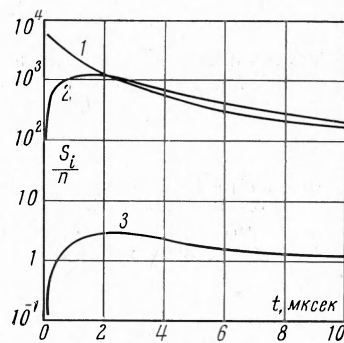
¹ Генералов Н. А. Исследование возбуждения колебаний и распада молекул кислорода за фронтом ударной волны. Дисс., МГУ, 1963.

Расчеты показали, что, как и в других случаях развития релаксационных процессов за фронтом ударной волны, температура газа по мере удаления от фронта ударной волны падает, а плотность возрастает. Молярная доля углекислого газа постепенно уменьшается, доля других компонент увеличивается. Молярная доля окиси углерода растет монотонно и составляет около 10% после первых десяти мксек (в лабораторной системе отсчета). При $\alpha_2 \geq 1$ концентрация атомарного кислорода имеет максимум после 1—2 мксек (фиг. 1). С уменьшением k_2 ($\alpha_2 = 0.1, 0$) скорость образования и молярная доля O_2 значительно падают, так как в этом случае молекулярный кислород может образоваться лишь в результате тройных столкновений $O + O + M$, вероятность которых невелика. Молярная доля O при этом, наоборот, увеличивается.



Фиг. 1

Фиг. 1. Молярные доли компонент за фронтом ударной волны в углекислом газе ($T_0 = 4450$ °К, $p = 0.188$ атм) при разных значениях k_2 (1 — $\alpha_2 = 1$; 2 — $\alpha_2 = 10$; 3 — $\alpha_2 = 0.1$; 4 — $\alpha_2 = 0$) при этом допущена неточность: нижняя кривая штриха 2 для молярной доли CO должна быть мелкого штриха 4, что соответствует значению $\alpha_2 = 0$; вторая кривая снизу крупного штриха 2 соответствует молярной доле O при $\alpha_2 = 10$



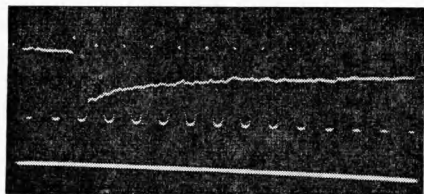
Фиг. 2

Фиг. 2. Удельные скорости реакций (1.1) — (1.3) за фронтом ударной волны в CO_2 ($T_0 = 4380$ °К, $p = 0.188$ атм); $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$

Вклад первой реакции в удельную скорость диссоциации в самом начале значительно превосходит вклад второй и третьей реакций (для времени менее 1 мксек). Затем S_2 приближается к S_1 и даже может превосходить S_1 (фиг. 2). Вклад третьей реакции в кинетику всегда относительно невелик. Скорости обратных реакций всегда меньше скоростей прямых реакций; для первой и третьей реакций, идущих при тройных столкновениях, это различие наиболее значительно.

Решающее значение для оценки достоверности полученных результатов и выбора величин α_1 и α_2 должно иметь сравнение с экспериментом.

4. Экспериментальная установка и результаты. Для проведения экспериментов по изучению кинетики диссоциации углекислого газа при высоких температурах была собрана экспериментальная установка, аналогичная использованной ранее в работе [1].



Фиг. 3. Осциллограмма поглощения ультрафиолетового излучения ($\lambda = 3000$ Å) в ударной волне в CO_2 ($T_0 = 3810$ °К, $p = 1.22$ атм)

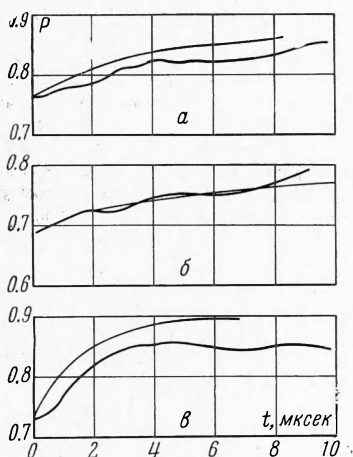
Опыты проводились на ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 50 мм. Для анализа состава газа за фронтом ударной волны применен метод абсорбционного спектрального анализа в ультрафиолетовой области спектра, где нагретый газ обладает значительной поглощательной способностью [6]. Для этой цели была собрана оптическая схема, аналогичная описанной в [6]. В опытах применялся углекислый газ, который осушался путем пропускания через змеевик, охлажденный смесью сухого льда с ацетоном, и фильтры с силикагелем. Далее газ подвергался фракционированию при замораживании жидким азотом. Эта процедура позволила использовать в исследованиях достаточно чистый углекислый газ, содержание примесей в котором, как показал масс-спектральный анализ, не превышало 0.1—0.01%. Скорость ударной волны измерялась при помощи ионизационных датчиков с точностью 1—2%.

Полученные осциллограммы распределения поглощения вдоль потока за фронтом ударной волны при $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ имеют вид, представленный на фиг. 3. С приходом фронта ударной волны в смотровую секцию наблюдается резкое уменьшение сигнала — начинается поглощение света возбужденными молекулами CO_2 ; затем поглощение уменьшается (сигнал увеличивается) вследствие диссоциации молекул CO_2 .

5. Сравнение расчетов с экспериментами. Для сравнения результатов расчета и эксперимента в каждом случае вычислялась величина пропускания P (связанная с поглощательной способностью A соотношением $P = 1 - A$). Для этого использовалось выражение, вытекающее из закона Бэра

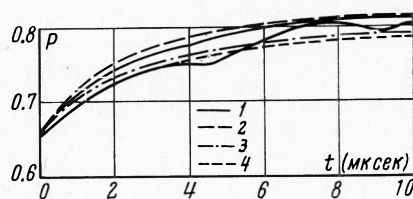
$$P = \exp\left(-\frac{l p \sigma(T)}{k T} x_1\right)$$

Справедливость этого выражения в нашем случае показана в [5], где получена и зависимость сечения поглощения $\sigma(T)$ от температуры. Для вычисления P брались те



Фиг. 4

Фиг. 4. Вычисленные (тонкие линии) и измеренные (толстые линии) значения распределения пропускания P за фронтом ударной волны в CO_2 (а — $T_0 = 3940^\circ \text{ K}$, $p = 0.635 \text{ атм}$; б — $T_0 = 4120^\circ \text{ K}$, $p = 0.19 \text{ атм}$; в — $T_0 = 4520^\circ \text{ K}$; $p = 1.04 \text{ атм}$)



Фиг. 5

Фиг. 5. Влияние скорости реакции (1, 2) на величину пропускания ($T_0 = 5180^\circ \text{ K}$, $p = 0.245 \text{ атм}$); тонкие линии: 1 — $\alpha_2 = 1$; 2 — $\alpha_2 = 10$; 3 — $\alpha_2 = 0.1$; 4 — $\alpha_2 = 0$, толстая линия — эксперимент

значения x_1 , T и p , которые получались в решении рассмотренной выше задачи. Величина l полагалась равной диаметру ударной трубы. Таким образом, для каждого варианта расчета было получено распределение P в зависимости от времени после прохождения фронта ударной волны мимо смотровых окон для начальных условий, соответствующих условиям эксперимента.

Образцы расчетных и экспериментальных значений распределения пропускания P даны на фиг. 4 для трех пар значений: (а) $T_0 = 3940^\circ \text{ K}$, $p = 0.635 \text{ атм}$; (б) $T_0 = 4120^\circ \text{ K}$, $p = 0.19 \text{ атм}$; (в) $T_0 = 4520^\circ \text{ K}$, $p = 1.04 \text{ атм}$. В целом можно отметить удовлетворительное согласие (в пределах одного порядка по времени) эксперимента и расчета. Для характеристики отклонения расчета от эксперимента введем величину $\theta = (\Delta t^* / \Delta t^{**})$, где Δt^* и Δt^{**} — время достижения одного и того же уровня пропускания в опыте и в расчетах соответственно. Положим для простоты $\Delta t^{**} = 1 \text{ мксек}$. Оказалось, что расчетные значения (при $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$) близки к эксперимен-

$T_0, ^\circ \text{K}$	$p, \text{ атм}$	θ	$T_0, ^\circ \text{K}$	$p, \text{ атм}$	θ	$T_0, ^\circ \text{K}$	$p, \text{ атм}$	θ	$T_0, ^\circ \text{K}$	$p, \text{ атм}$	θ
3300	0.872	10	4250	1.27	6.0	3920	0.626	2.5	4500	0.447	0.7
3420	1.398	10	4300	0.457	2.8	3940	0.635	2.4	4520	1.040	2.3
3420	0.892	4.0	4370	0.478	2.6	4030	0.958	6.0	4580	0.228	0.38
3440	1.534	3.5	4370	0.729	2.6	4050	0.907	2.6	4820	0.803	2.5
3560	0.985	3.2	4390	0.492	1	4120	0.178	2.4	5180	0.245	1.5
3800	1.017	5.0	4450	0.188	1.5	4120	0.190	1	5570	0.287	0.65
						4120	1.007	2.2	5660	0.233	2.2
						4160	0.680	4.0			

тальным ($\theta \sim 1$) в основном при давлениях в потоке за фронтом ударной волны $p \leq 0.5 \text{ атм}$; при более высоких давлениях θ превышает единицу в несколько раз, т. е. эксперимент характеризуется более медленным установлением равновесия. Это может

