

И. С. ЗАСЛОНКО, С. М. КОГАРКО, Ю. В. ЧИРИКОВ

**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В РАСШИРЯЮЩЕМСЯ СВЕРХЗВУКОВОМ  
ПОТОКЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 22 V 1973)

Сверхзвуковое расширение смеси газов часто приводит к образованию значительной колебательной неравновесности. Если при расширении в сопле выполняется условие  $\tau_{\text{газ}} < \tau_{\text{рел}}$  ( $\tau_{\text{газ}}$  — характеристическое время изменения газодинамических параметров;  $\tau_{\text{рел}}$  — эффективное время релаксации смеси), то происходит отрыв колебательной температуры  $T^v$  от газовой температуры  $T$  (1). Возможность сочетания газодинамических методов создания неравновесности с одновременным протеканием молекулярных химических реакций до сих пор практически не рассматривалась, хотя на этом пути можно ожидать интересных для химической кинетики результатов. Поскольку при расширении запас колебательной энергии в системе поддерживается достаточно высоким, можно надеяться, что химические реакции, для которых преодоление активационного барьера осуществляется за счет колебательной энергии, будут иметь достаточно высокую скорость, несмотря на низкую поступательную температуру  $T$  (2, 3).

Обменные реакции представляют большой интерес в этом отношении хотя бы потому, что многие из них экзотермичны и поэтому можно надеяться на увеличение колебательной неравновесности вследствие образования возбужденных продуктов, которые могут ускорять реакцию.

Из работ Бауэра с сотрудниками (4, 5), а также из работ (6, 7) вытекает, что для осуществления обменных реакций решающим оказывается колебательное возбуждение реагентов. Однако, к сожалению, количественных данных, относящихся к неравновесным условиям, чрезвычайно мало.

Запишем схематично обменную реакцию в следующем виде



где  $AB$  и  $CD$  — исходные реагенты (в простейшем случае двухатомные),  $AC$  и  $BD$  — продукты реакции. Предположим, что колебательная температура реагентов превышает поступательную. Распределение заселенностей  $N_n$  по уровням ангармонического осциллятора в неравновесных условиях подчиняется распределению Тринора (8, 9)

$$N_n = \frac{N}{Q} \exp \left\{ -n \left[ \frac{E_1}{T_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{T} \right] \right\} \equiv \frac{N}{Q} x_n, \quad (2)$$

где  $Q$  — статистическая сумма ангармонического осциллятора;  $E_1$  и  $\Delta E$  — соответственно энергия нижнего уровня осциллятора и его ангармоничность в °К;  $T_1$  — эффективная колебательная температура перехода  $1 \rightarrow 0$ ;  $N$  — полная концентрация;  $n$  — номер колебательного уровня. При  $T_1 > T$  в соответствии с (2) заселенность достаточно высоких колебательных уровней сильно превосходит равновесную. Поэтому, если в обменную реакцию вступают реагенты, обладающие достаточным запасом колебательной энергии, то можно осуществить обменную реакцию даже при низкой поступательной температуре, если только  $T_1$  достаточно высока. Заметим, что распределение (2) справедливо для уровней, лежащих ниже некоторого граничного уровня  $n^*$ .

Итак, запишем скорость обменной реакции (1) в следующем виде:

$$w_1 = Z\gamma \sum_{n^*} N_n^{AB} \sum_{m^*} N_m^{CD}, \quad (3)$$

где  $Z$  — число соударений АВ и CD;  $\gamma$  — стерический множитель;  $N_n^{AB}$  и  $N_m^{CD}$  — заселенности на уровне  $n$  и  $m$  молекул АВ и CD. Суммирование в (3) производится по таким парам возбужденных реагентов, суммарная колебательная энергия которых превышает энергию активации  $E$ , т. е. необходимо выполнение условия  $E_n + E_m \geq E$ .

Подставляя в (3) распределение (2) запишем

$$w_1 = Z\gamma N_{AB} N_{CD} Q_{AB}^{-1} Q_{CD}^{-1} \sum_{n^*} x_n^{AB} \sum_{m^*} x_m^{CD}. \quad (4)$$

Величину  $\Phi(T, T_1) = Q_{AB}^{-1} Q_{CD}^{-1} \sum_{n^*} x_n^{AB} \sum_{m^*} x_m^{CD}$  можно представить в виде

$$\Phi(T, T_1) = \sum_{n'} x_n^{AB} \sum_{m'} x_m^{CD} / \sum_{n=0}^{n^*} x_n^{AB} \sum_{m=0}^{m^*} x_m^{CD}; \quad (5)$$

$n'$  и  $m'$  — номера граничных колебательных уровней, энергия которых достаточна для обменной реакции.

$\Phi(T, T_1)$  представляет собой безразмерную константу скорости обменной реакции в неравновесных условиях и зависит от двух температур: колебательной  $T_1$  и поступательной  $T$ . Численно величина  $\Phi(T, T_1)$  равна относительной доле молекул АВ и CD, суммарная колебательная энергия которых превышает энергию активации. Свойства  $\Phi(T, T_1)$  обсуждены ниже на примере конкретной реакции.

Один из наиболее простых и эффективных способов создания неравновесности — сверхзвуковое расщепление предварительно нагретой смеси газов. Для увеличения времени релаксации смеси газов АВ и CD иногда целесообразно добавлять газы с большим временем релаксации, например  $N_2$ .

Рассмотрим несколько примеров реакций, возможных для осуществления в расширяющемся сверхзвуковом потоке



К сожалению, относительно реакций (6) и (7) в литературе необходимых сведений нет. В работе (10) показано, что скорость реакции между HJ и  $F_2$  велика даже при комнатной температуре, поскольку реакция протекает цепным образом.

Константа скорости реакции (8) измерялась в работе (11), измерения проведены в равновесных условиях за ударными волнами ( $\gamma \approx 10^{-3}$ ,  $E = 23$  ккал/моль). Поэтому численные расчеты в нашей работе проводились для реакции (8).

Результаты расчетов  $\Phi(T, T_1)$  в широком диапазоне изменений  $T_1$  и  $T$  представлены на рис. 1. Как видно  $\Phi(T, T_1)$  в неравновесных условиях обладает специфическими особенностями: 1)  $\Phi(T, T_1)$  возрастает с понижением поступательной температуры; 2) для любого фиксированного значения поступательной температуры существует некоторое предельное значение колебательной температуры  $T_1$ , начиная с которого  $\Phi(T, T_1)$  практически не зависит от  $T_1$  (явление насыщения). Отмеченные свойства нерав-

новесной константы скорости объясняются спецификой распределения Гринора.

Рассмотрим сверхзвуковое течение расширенной неравновесной смеси в канале постоянного сечения после среза сопла. Для простоты объединим в одну группу А осцилляторы  $N_2$  и CO. Уравнение релаксации колебательной энергии антисимметричного колебания  $N_2O$  (осцилляторы В) с учетом

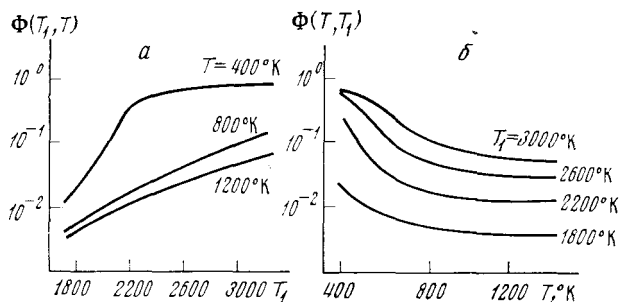


Рис. 1. Зависимость безразмерной константы скорости обменной реакции от колебательной (а) и поступательной (б) температур

химической реакции в рамках модели быстрого колебательного обмена запишется в следующем виде (1, 3, 9):

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = -(\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) \left[ \frac{1}{\alpha \tau_B^{VT}} + \frac{K_A}{\alpha \tau_A^{VT}} \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) \right] - \varepsilon_B \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{\theta_A - \theta_B}{T^2} \frac{dT}{dt} + \frac{\varepsilon_{хим} - \varepsilon_B \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right)}{\alpha} \frac{1}{N_B} \frac{dN_B}{dt} + \frac{E - \varepsilon_B}{\alpha} \frac{1}{N_B} \frac{dN_B}{dt}, \quad (9)$$

где  $\varepsilon_B$  и  $\varepsilon_B^0$  — соответственно текущее и равновесное число колебательных квантов, приходящихся на один осциллятор В;  $\tau_A^{VT}$  и  $\tau_B^{VT}$  — соответственно времена  $V-T$ -релаксации осцилляторов А и В;  $K_A = N_A/N_B$ ;

$$\alpha = 1 + K_A \frac{\exp((\theta_A - \theta_B)/T)}{\left[ (\varepsilon_B + 1) \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) - \varepsilon_B \right]^2};$$

$\theta_A$  и  $\theta_B$  — характеристические температуры осцилляторов А и В;  $\varepsilon_{хим}$  — доля теплоты реакции, выделяющейся в виде колебательной энергии.

Используя закон сохранения энергии, получаем уравнение для газовой температуры

$$\frac{dT}{dt} = \left\{ \theta_A \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_A^0}{\tau_A^{VT}} \frac{N_A}{N} + \theta_B \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_B^0}{\tau_B^{VT}} \frac{N_B}{N} \right\} + (Q_{реак} - \varepsilon_{хим}) N^{-1} (dN_B/dt); \quad (10)$$

$N$  — полная концентрация смеси,  $Q_{реак}$  — теплота реакции. Первые два слагаемых описывают поступательный разогрев при  $V-T$ -переходах, последний — в результате химической реакции. Изменение концентраций реагентов описывается уравнением

$$-d[N_2O]/dt = d[N_2]/dt = w,$$

где  $w$  — вычисляется по уравнению (3).

Рассмотрим результаты, полученные численным интегрированием на ЭВМ системы уравнений (4, 9, 10) для смеси 60%  $N_2$  + 30% CO + 10%  $N_2O$

при следующих условиях на срезе сопла:  $T=300^\circ\text{K}$ ,  $T_1=1200^\circ\text{K}$ ,  $P=0,1$  атм. Оказалось, что уже в начальные моменты времени выполняется неравенство  $\tau_{\text{хим}}/\tau_{\text{рел}} < 1$ , в дальнейшем это отношение уменьшается из-за ускорения реакции благодаря выделению колебательной энергии и вследствие того, что продукты реакции  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  имеют большие времена релаксации, чем исходные реагенты  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ . Распределение температур  $T_1$  и  $T$

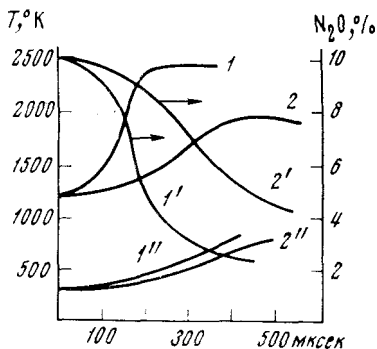


Рис. 2. Кинетика неравновесной обменной реакции при течении смеси 60%  $\text{N}_2 + 30\%$   $\text{CO} + 10\%$   $\text{N}_2\text{O}$  в канале постоянного сечения. Начальные условия на срезе сопла:  $T=300^\circ\text{K}$ ,  $T_1=1200^\circ\text{K}$ ,  $P=0,1$  атм.,  $1, 1'$  и  $1''$  — соответственно профили колебательной температуры, поступательной температуры и процентной содержания  $\text{N}_2\text{O}$  при  $\epsilon_{\text{хим}}=0,6$ ,  $2, 2', 2''$  — те же величины при  $\epsilon_{\text{хим}}=0,5$

при течении реагирующей смеси показано на рис. 2. Доля теплоты реакции, выделяющейся в виде колебательной энергии  $\epsilon_{\text{хим}}$ , принималась равной 0,5 и 0,6; однако для сравнения расчета с экспериментом необходимы прямые измерения этой величины, поскольку результат расчета весьма чувствителен к величине  $\epsilon_{\text{хим}}$ .

Довольно общий вывод, вытекающий из расчетов, заключается в том, что для получения большой скорости обменной реакции в неравновесных условиях необходимо выбирать экзотермические реакции с большим временем релаксации и с большей ангармоничностью исходных реагентов. Кроме того, важно, чтобы значительная доля теплоты реакции уходила на колебательное возбуждение продуктов, которые могли бы эффективно обмениваться энергией с исходными реагентами.

Для экспериментального наблюдения протекания обменной реакции в расширяющемся сверхзвуковом потоке необходимо решить самостоятельную проблему составления неравновесной реагирующей смеси. Практически видимо наиболее реально осуществимо турбулентное смешение неравновесных потоков реагентов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
10 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин, УФН, т. 102, № 12 (1972). <sup>2</sup> И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др., ДАН, т. 202, № 5, 1121 (1972). <sup>3</sup> И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Ю. В. Чуриков, Прикл. мех. и техн. физ., № 2 (1972). <sup>4</sup> S. H. Bauer, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 16, 225 (1965). <sup>5</sup> T. Baer, S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. v. 92, 4773 (1970). <sup>6</sup> S. B. Jaffe, J. B. Anderson, J. Chem. Phys., v. 49, 2859 (1968). <sup>7</sup> R. Coltharp, S. Warley, A. Potter, Appl. Optics, v. 10, 1786 (1971). <sup>8</sup> S. Treanor, J. Rich, R. Rehm, J. Chem. Phys., v. 48, 1798 (1968). <sup>9</sup> Н. М. Кузнецов, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 22 (1972). <sup>10</sup> Г. А. Капралова, Л. Ю. Русин и др., ДАН, т. 150, 182 (1963). <sup>11</sup> M. C. Lin, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., v. 50, 3377 (1968).