

УДК 533.6.011.8

О ВЛИЯНИИ ДВИЖЕНИЯ ГАЗА НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИЙ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ

МАКАШЕВ Н. К.

Рассмотрено влияние движения газа на кинетику реакций, чей энергетический порог преодолевается за счет колебательного возбуждения молекул-реагентов. Определены условия, когда такое влияние может реализоваться. Получено выражение для скорости термической диссоциации двухатомных молекул — гармонических осцилляторов, составляющих малую примесь в одноатомном инертном газе, которое явно и нелинейным образом зависит от дивергенции скорости потока.

1. При исследовании кинетики физико-химических процессов в пространственно-однородных системах было установлено, что реакции с порогом $Q \gg kT$ (k — постоянная Больцмана, T — температура газа) способны значительно искажать локально-равновесные распределения молекул по тем степеням свободы, чья энергия используется для преодоления порога Q . Искажение происходит для околоторговых значений энергии молекулы, где вероятность реакции может быть сравнимой или даже больше вероятностей восстанавливающих равновесное распределение релаксационных процессов. В итоге конечные поправки могут вноситься в макроскопическую скорость реакции, вызвавшей возмущение равновесного распределения [1], или в макроскопическую скорость реакции с более высоким энергетическим порогом [2].

В работах [3, 4] был предложен метод, предназначенный для учета этих обстоятельств в случае пространственно неоднородных систем. При этом было показано, что гидродинамические возмущения функций распределения также могут изменять скорости высокопороговых химических реакций, внося в них конечные неравновесные поправки, которые в использованном в [3, 4] приближении оказались пропорциональными градиентам гидродинамических переменных или их степеням и произведениям.

Другими методами вопрос о виде и роли возмущений высокоэнергетических «хвостов» локально-равновесных функций распределения исследовался в [5–7], где, в частности, было показано, что неоднородность поля T , причиной которой может быть движение газа, в общем случае приводит к нарушению локально-равновесных распределений при энергиях молекул $E \geq E_*$. Величина E_* зависит от типа течения и рассматриваемой степени свободы молекул и растет с уменьшением значения числа Кнудсена Kn течения. Следовательно, при малых, но конечных величинах числа Kn (т. е. в течениях слаборазреженных газов или в областях с большими локальными градиентами T) возможны ситуации, когда $Q \approx E_* \gg kT$. Здесь движение газа или, что является более общей причиной, неоднородность поля T способны повлиять на скорость высокопороговой реакции.

Подробное рассмотрение показывает, что в [3–7] речь идет о явлениях одной природы. Это утверждение непосредственно следует из приведенных далее результатов, которые, кроме того, позволяют оценить пределы применимости использованного в [3, 4] приближения.

Для того чтобы установить место среди иных возможных ситуаций случая, когда выполняется условие $E_* \lesssim Q$, обратимся к реакции термической диссоциации двухатомных молекул, составляющих малую примесь в одноатомном инертном газе. Реакцию рассмотрим в рамках известного лестничного механизма [1], согласно которому молекулы диссоциируют только после того, как колебательная энергия, запасенная частицей, станет равной энергии диссоциации Q . Предположим также, что молекулы являются гармоническими осцилляторами и совершают только одноквантовые колебательно-поступательные $V-T$ -переходы.

Используя подход [5–7], получим оценку энергии E_* . Пусть τ_{VT} (время колебательной релаксации) и ϕ (характерное время течения или про-

цесса) удовлетворяют условию $\tau_{VT} \ll \vartheta$. Определим, до каких энергий релаксационный процесс при $\tau_{VT} \ll \vartheta$ способен поддерживать у молекул локально-равновесное распределение $B(E)$. Для этого, очевидно, необходимо, чтобы характерное время конечного изменения распределения $B(E)$ или равновесных значений населенностей колебательных уровней с энергиями $\sim E$

$$\vartheta(E) = \left| \frac{d \ln B(E)}{dt} \right|^{-1} \sim \vartheta \frac{kT}{E}, \quad \vartheta = \left| \frac{d \ln T}{dt} \right|^{-1}$$

было больше $\tau(E)$ — времени изменения населенностей этих уровней из-за процесса колебательной релаксации. Определим величину $\tau(E)$, рассматривая в качестве примера течение или процесс, в которых температура данного объема газа уменьшается на свою величину за время ϑ . Здесь на временах $\vartheta(E)$ происходит конечное уменьшение числа молекул, обладающих энергиями $\sim E$ и равновесным образом распределенных по E . Чтобы это могло реализоваться, необходимо, чтобы за счет одноквантовых $V-T$ -переходов молекулы в количестве $\sim B(E)$ успели «пройти» по колебательным уровням диапазон энергий $\sim E$. Время, необходимое для этого, и есть $\tau(E)$. В случае $E_1 > kT$, E_1 — колебательный квант, когда в основном происходят переходы вниз по уровням, время $\tau(E)$ равно произведению необходимого числа переходов E/E_1 на время одного из них $\sim [ZP(E)]^{-1}$. Здесь Z — частота столкновений, $P(E) = P_1^\circ E/E_1$ — вероятность $V-T$ -перехода на уровнях с энергией $\sim E$, P_1° — вероятность $V-T$ -перехода с первого на нулевой уровень. Таким образом, релаксация будет поддерживать в газе распределение $B(E)$, если

$$\vartheta(E) \sim \vartheta \frac{kT}{E} \gg \tau(E) \sim \frac{1}{ZP(E)} \frac{E}{E_1} \sim \frac{1}{zP_1^\circ} \sim \tau_{VT} \quad (1.1)$$

что выполняется для уровней с энергиями

$$kT \leq E \leq E_* = kTZP_1^\circ \vartheta \quad (1.2)$$

При $E \sim E_*$ релаксация не в состоянии поддерживать локально-равновесными быстро меняющиеся населенности уровней с такими энергиями.

Если $T \gg E_1/k$, оценка $\tau(E)$ должна учесть снижение эффективной скорости переноса молекул по колебательным уровням из-за сближения величин вероятностей $V-T$ -переходов вниз и вверх по спектру. Здесь скорость переноса составляет лишь небольшую часть $\sim E_1/kT$ от максимальной, в результате

$$\tau(E) \sim \frac{1}{ZP(E)} \frac{E}{E_1} \frac{kT}{E_1} \sim \frac{1}{ZP_1^\circ} \frac{kT}{E_1} \sim \tau_{VT}$$

и оценка для E_* меняется на такую

$$E_* \sim E_1 Z P_1^\circ \vartheta \gg kT, \quad \tau_{VT} \approx (Z P_1^\circ)^{-1} (kT/E_1) \ll \vartheta \quad (1.3)$$

Характер течения и роль реакции в формировании состава смеси зависят от соотношения между ϑ и временем релаксации τ_{ch} . Согласно решению, приведенному в [1, § 5.2], при $T \leq E_1/k$ и $P_Q = P_1^\circ Q/E_1 \leq K_d$, где K_d — вероятность диссоциации при $E=Q$, для τ_{ch} можно записать

$$\tau_{ch} \sim \frac{E_1}{Q} \frac{1}{ZP_1^\circ} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Если $T \gg E_1/k$, то в соответствии с полученным далее решением оценку (1.4) следует заменить на такую

$$\tau_{ch} \sim \left(\frac{kT}{E_1}\right)^2 \frac{1}{ZP_Q} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \quad (1.5)$$

Выделим характерные ситуации: а) $E_* \sim Q$, $\vartheta \sim \tau_{ch}$; б) $E_* \sim Q$, $\vartheta \ll \tau_{ch}$;

в) $E_* \gg Q$, $\phi \sim \tau_{ch}$. С помощью (1.2)–(1.5) можно показать, что параметры газа и свойства молекул в случаях а) и б)–в) должны удовлетворять условиям (1.6) и (1.7) соответственно

$$\mu \equiv \frac{kT}{Q} \frac{E_1}{Q} \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \sim 1, \quad T \leq \frac{E_1}{k}; \quad \lambda \equiv \left(\frac{kT}{Q}\right)^2 \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \sim 1, \\ T \gg \frac{E_1}{k} \quad (1.6)$$

$$\mu \gg 1, \quad T \leq E_1/k; \quad \lambda \gg 1, \quad T \gg E_1/k \quad (1.7)$$

Для молекул азота ($Q=9,8$ эВ, $E_1=0,292$ эВ) и кислорода ($Q=5,1$ эВ, $E_1=0,196$ эВ) диапазон температур $T \leq E_1/k$ составляет соответственно: $T \leq 3,4 \cdot 10^3$ К и $T \leq 2,3 \cdot 10^3$ К. Для таких T величина $\mu \gg 1$, т. е. здесь случай а) в принципе нереализуем, а возможны лишь случаи б) и в). В первом из них движение газа может оказать влияние на локальную скорость реакции, которая, однако, на масштабах L или ϕ практически заморожена. В случае в) нарушение $B(E)$ вызывается самой реакцией [1]. Таким образом, при $T \leq E_1/k$ влиянием движения газа на диссоциацию можно пренебречь.

Согласно (1.6), для $T \gg E_1/k$ движение газа может привести к изменению скорости диссоциации только при таких высоких температурах, что $Q/kT \leq 7$. Здесь населенности верхних уровней, возмущаемые движением газа, достаточно велики для того, чтобы реакция проходила на масштабах L и ϕ , а значительная величина отношения Q/kT еще позволяет рассматривать диссоциацию как высокопороговую реакцию.

Для таких температур можно считать, что $P_q \sim 1$ [1, 8]. С учетом этого из (1.3) при условии $E_* \approx Q$ найдем

$$Kn \sim (Z\phi)^{-1} \sim \left(\frac{E_1}{Q}\right)^2 \sim 10^{-3}, \quad \frac{\tau_{VT}}{\phi} \sim \frac{kT}{Q}$$

т. е. в случае а) при $T \gg E_1/k$ газ можно рассматривать как сплошную среду, чье течение по своим свойствам может быть достаточно близким к колебательно-равновесному в обычном понимании этого определения.

Проведенные оценки носят лишь качественный характер, так как строгое рассмотрение не может игнорировать ангармонизм молекул и связанные с ним факторы. Тем не менее сформулированные требования к условиям в потоке, когда движение газа может влиять на диссоциацию, с физической точки зрения вполне понятны: высокие температуры необходимы для того, чтобы время реакции τ_{ch} было сравнимо с характерным временем течения ϕ ; не слишком малые значения числа Kn или отношения τ_{VT}/ϕ обеспечивают выполнение условия $E_* \sim Q$.

2. Перейдем к получению решения соответствующей кинетической задачи. Поскольку основной интерес представляет диапазон температур $T \gg E_1/k$, описание $V-T$ -релаксации можно проводить в рамках диффузионного приближения [1]. Уравнение для относительной концентрации $Y(E) = N(E)/N$ молекул, обладающих колебательной энергией E , в рамках лестничного механизма диссоциации запишем в виде

$$Y \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} + \frac{DY}{Dt} = \frac{E_1}{kT} ZP_1 \circ \left\{ \frac{\partial}{\partial E} \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right] - \right. \\ \left. - \delta(E-Q) \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right] \right\} + \delta(E-Q) ZK_d [BH - Y] E_1, \quad (2.1)$$

где

$$\frac{dN}{dt} \equiv \frac{\partial N}{\partial t} + \nabla(Nu), \quad \frac{DY}{Dt} \equiv \frac{\partial Y}{\partial t} + u \nabla Y$$

$$N = \int N(E) dE, \quad \int \delta(E-Q) dE = 1$$

Здесь N — числовая плотность молекул, $H = G/G_{\text{eq}}$, $G = N_a^2/N$, N_a — числовая плотность атомов — продуктов диссоциации, индексом eq обозначено равновесное значение G . Определенная на интервале энергий $[0, Q]$ функция $\delta(E-Q)$ равна бесконечности при $E=Q$ и нулю для $E < Q$. Пропорциональные $\delta(E-Q)$ слагаемые справа в (2.1) обеспечивают выполнение закона сохранения числа молекул в процессе $V-T$ -релаксации и описывают диссоциацию молекул, а также их появление в результате рекомбинации при $E=Q$.

Выражение для макроскопической скорости реакции получим после интегрирования (2.1) по E

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = ZK_d E_1 [B(Q)H - Y(Q)] \quad (2.2)$$

Обладающие сингулярными свойствами функции $\delta(E-Q)$ не влияют на решение, которое не должно иметь подобных свойств, лишь в том случае, если выполняется условие

$$\frac{E_1}{kT} ZP_1^\circ \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right]_{E=Q} = ZK_d E_1 [B(Q)H - Y(Q)] \quad (2.3)$$

выражающее равенство макроскопической скорости реакции потоку молекул по колебательному спектру при $E=Q$. Это условие — непосредственное следствие предположения о лестничном механизме диссоциации. С учетом (2.3) уравнение (2.1) принимает вид

$$Y \frac{1}{N} \frac{dN}{dt} + \frac{DY}{Dt} = \frac{E_1}{kT} ZP_1^\circ \frac{\partial}{\partial E} \left[E \left(kT \frac{\partial Y}{\partial E} + Y \right) \right] \quad (2.4)$$

Решение этого уравнения на интервале $[0, Q]$ определяется с учетом (2.3) и нормировки

$$\int_0^Q Y(E) dE = 1 \quad (2.5)$$

В общем случае необходимо задание начальных условий для Y .

Предположим, что определяемая оценкой (1.3) энергия $E_* \gg kT$, в силу чего

$$\Delta = \frac{kT}{E_1 ZP_1^\circ} \frac{D \ln T}{Dt} \sim \frac{kT}{E_*} \sim \frac{\tau_{VT}}{\theta} \ll 1 \quad (2.6)$$

а населенности нижних колебательных уровней близки к локально-равновесным (см. также далее по тексту). Уравнение (2.4) и условие (2.3) удобно преобразовать в соотношения для $F = Y/B$, которые для $E \gg kT$ в главном приближении имеют вид

$$F\Delta = \frac{\partial^2 F}{\partial \epsilon^2} - \frac{\partial F}{\partial \epsilon}, \quad \epsilon = \frac{E}{kT} \quad (2.7)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=D} = \kappa [H - F(D)], \quad D = \frac{Q}{kT} \gg 1, \quad \kappa = \frac{K_d}{P_Q} \left(\frac{kT}{E_1} \right) \quad (2.8)$$

Заметим, что левая часть уравнения (2.7) происходит от дифференциальной части исходного уравнения (2.4) и является наибольшим ее членом после перехода от Y к F при условии выполнения (2.6) и $E \gg kT$. В то же время правая часть уравнения — следствие кинетических слагаемых в (2.4). Изложенное в п. 1 позволяет предположить, что, несмотря на неравенство (2.6), решение уравнения (2.4) при $E \sim E_*$ может сильно отличаться от локально-равновесного распределения $B(E)$, а решение

уравнения (2.7) — от единицы. Поэтому в левой части (2.7) стоит F , а не единица.

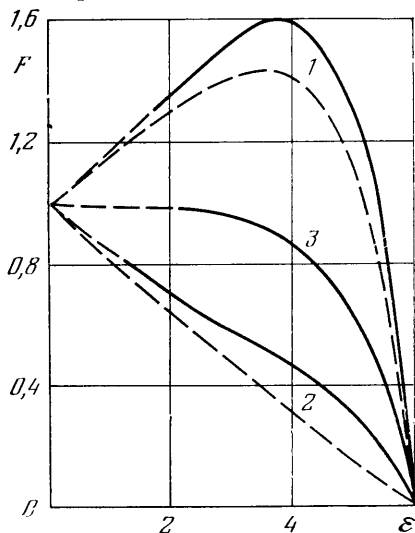
Пусть $K_a \sim 1$. Тогда определяемая в (2.8) величина $\kappa \gg 1$ в силу условия на T : $T \gg E_1/k$. В этом случае задача (2.5), (2.7), (2.8) имеет решение, которое в главном приближении (с учетом $\Delta \ll 1$ и $D \gg 1$) выглядит так

$$F = \exp(-\Delta\varepsilon) + \left(1 - \frac{1}{\kappa}\right) [H - \exp(-\Delta D)] \exp[-(D-\varepsilon)] \quad (2.9)$$

Для макроскопической скорости реакции с помощью (2.9), согласно (2.2), получается выражение

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = ZP_0 \left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[H - \exp\left(-\Delta \frac{Q}{kT}\right) \right] \quad (2.10)$$

Приближение, приводящее к полученным в [3, 4] пропорциональным ∇u неравновесным поправкам в скоростях реакций, для рассматриваемой модели соответствует решению вместо (2.7) уравнения



$$\Delta = \frac{\partial^2 \Phi_p}{\partial \varepsilon^2} - \frac{\partial \Phi_p}{\partial \varepsilon}, \quad F_p = 1 + \Phi_p + \dots$$

что приводит к результату

$$F_p = 1 - \Delta\varepsilon + (1 - \kappa^{-1}) \times \times (H - 1 + \Delta D) \exp[-(D - \varepsilon)] \quad (2.11)$$

$$\left(\frac{1}{N} \frac{dN}{dt}\right)_p = ZP_0 \left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left(H - 1 + \Delta \frac{Q}{kT}\right)$$

3. Проанализируем полученные выражения. Величину Δ в силу уравнения энергии, в котором вкладом диссоциирующих молекул из-за малости их концентрации следует пренебречь, можно представить в виде

$$\Delta = -\frac{2}{3} \frac{kT}{E_1} \frac{1}{ZP_1^0} \nabla u \approx -\frac{2}{3} \tau_{vT} \nabla u \quad (3.1)$$

где, как и выше, τ_{vT} — время колебательной релаксации. Подставляя (3.1) в (2.10), окончательно получим для скорости реакции формулу

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = ZP_0 \left(\frac{E_1}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \left[\left(\frac{N}{N_a^2}\right)_{\text{eq}} \frac{N_a^2}{N} - \exp\left(\frac{2}{3} \frac{Q}{kT} \tau_{vT} \nabla u\right) \right] \quad (3.2)$$

согласно которой движение газа, если оно оказывает влияние на кинетику реакции (см. п. 1), приводит к изменению скорости прямой реакции, увеличивает ее в течениях расширения и уменьшает в течениях сжатия.

Механизм этого влияния можно понять, обратившись к фигуре, где сплошными кривыми показаны результаты расчета функции $F = \dot{Y}/B$ по выражению (2.9) для $H=0$, $D=6$, $\kappa=25$, а также $\Delta=-0,17$ (кривая 1, течение расширения), $\Delta=0,17$ (кривая 2, течение сжатия), $\Delta=0$ (кривая 3, распределение по E возмущается одной только реакцией, $E_* \gg Q$).

Превышение F над единицей в течениях расширения связано с тем, что при $E \sim E_*$ молекулы не успевают спуститься по колебательным уров-

ням, по мере того как температура газа уменьшается на масштабе времени Φ . В течениях сжатия имеет место обратный эффект: верхние колебательные уровни не успевают заполняться. Поэтому здесь $F < 1$.

Такие изменения функции F приводят к соответствующему изменению величины ее производной $\partial F / \partial \epsilon$ при $\epsilon = D$, которой пропорциональны поток молекул по колебательным уровням и в силу условия (2.3) или (2.8) макроскопическая скорость реакции.

Изменение скорости реакции диссоциации из-за влияния движения газа приводит к изменению соотношения между скоростями прямой и обратной реакций, т. е. «константы равновесия». В этом состоит существенное отличие от случая, когда локально-равновесное распределение по E возмущается только за счет самой реакции. Здесь, как известно, константа равновесия сохраняет свое значение [1]. Формула (3.2) переходит в выражение для этого случая при $|\Delta D| \ll 1$. С учетом этого неравенства из (3.2) имеем

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = Z P_0 \left(\frac{E_1}{kT} \right)^2 \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right) \left[\left(\frac{N}{N_0} \right)_{\text{eq}} \frac{N_0^2}{N} - 1 \right]$$

Таким образом, выражение (3.2) учитывает оба возмущающих $B(E)$ фактора: химическую реакцию, в которую вступают молекулы на верхних колебательных уровнях, и движение газа, с изменением его температуры.

Приближенное решение (2.11) для тех же значений определяющих параметров показано на фигуре пунктирными кривыми. Как видно, оно обладает приемлемой точностью в определении $F(\epsilon)$, если $\Delta < 0$. Для $\Delta > 0$ (течение сжатия, где $\forall u < 0$) точность приближенного решения хуже и с ростом ϵ становится такой низкой, что решение может потерять физический смысл: при $\epsilon = D$ и $H = 0$, согласно (2.11), имеем $F_p = (1 - \Delta D) \kappa^{-1}$, т. е. в случае $\Delta D > 1$ функция F_p становится отрицательной.

Для $\Delta < 0$ погрешность приближенного решения удовлетворительна и при вычислении скорости диссоциации, которая, согласно (2.10) и (2.11), при $H = 0$ пропорциональна функциям $C = \exp(-\Delta D)$ (точное решение) и $C_p = 1 - \Delta D$ (приближенное решение). Значения C и C_p при $D = 6$ и $\Delta = -0,17$ таковы: $C = 2,77$; $C_p = 2,02$. Если $\Delta > 0$, приближенное решение может значительно исказить величину и даже изменить знак скорости реакции: для $D = 6$ и $\Delta = 0,17$ имеем $C = 0,360$; $C_p = -0,02$. Таким образом, зависящая от $\forall u$ неравновесная поправка к скорости реакции может быть оценена в линейном по $\forall u$ приближении лишь для $\Delta < 0$, $|\Delta D| \ll 1$.

Интересно, что оба решения дают практически одинаковые результаты в случае, когда $|\Delta D| \ll 1$, т. е. $E_* \gg Q$. Здесь, как уже отмечалось выше, основной фактор, приводящий к отклонению $Y(E)$ от $B(E)$, — это химическая реакция. Причина совпадения решений заключается в том, что неоднородная часть уравнения для Y (или для F), отвечающая за влияние движения газа на населенности колебательных уровней, при $E \approx Q$ практически не сказывается на величине Y (или F). Действительно, в уравнении (2.7) при $D - \epsilon \sim 1$ имеем $\partial F / \partial \epsilon \sim \partial^2 F / \partial \epsilon^2 \sim 1$ и его левой частью для $|\Delta| \ll 1$ следует пренебречь. Можно предположить, что этот факт сохраняет силу и для других кинетических уравнений в аналогичных случаях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
2. Асмолов Е. С., Макашев Н. К. О возмущении равновесной кинетики высокопорговых химических реакций. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 562—566.
3. Колесниченко Е. Г., Лосев С. А. Кинетика релаксационных процессов в движущихся средах. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 6. М.: Атомиздат, 1979, т. 209—229.
4. Колесниченко Е. Г. Кинетика химических реакций и релаксационных процессов в газовых потоках. — В кн.: Динамика разреженного газа. Тр. 6-й Всесоюз. конф., Новосибирск, 1979. Ч. 1. Новосибирск, 1980, с. 68—73.
5. Макашев Н. К. О поведении решения уравнения Больцмана в области высокоскоростного «хвоста» функции распределения. — В кн.: Динамика разреженного газа. Тр. 6-й Всесоюз. конф., Новосибирск, 1979. Ч. 1. Новосибирск, 1980.
6. Макашев Н. К. Особенности релаксации сильновозбужденных молекул и связанные с ними неравновесные эффекты в газодинамике. — Докл. АН СССР, 1982, т. 264, № 1, с. 52—55.
7. Макашев Н. К. Неравновесные явления в газодинамике и сильновозбужденные молекулы. — Уч. зап. ЦАГИ, 1984, т. 15, № 2, с. 30—42.
8. Елецкий А. В., Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Явления переноса в слабо ионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 334 с.

Москва

Поступила в редакцию
6.XII.1983