

4. Е. А. Иванов, В. С. Бесков, М. Г. Слинъко. Теорет. основы хим. технологии, 1967, 1, 488.
5. R. A. Schmitz. Comb. and flame, 1967, 11, 49.
6. Т. И. Зеленьк. Дифференциальные уравнения, 1966, 2, 206; 1967, 3, 20.
7. V. Hlavacek, H. Hofmann. Chem. Engn. Sci., 1970, 25, 173.
8. V. Hlavacek, H. Hofmann. Chem. Engn. Sci., 1970, 25, 187.
9. А. Г. Мержанов. Процессы горения в химической технологии. Препринт. Черно-головак, ОИХФ, 1967.
10. Р. М. Зайдель, Я. Б. Зельдович. ПМТФ, 1962, 4.
11. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1.
12. Б. И. Хайкин, Э. Н. Руманов. ФГВ, 1975, 11, 5, 671.
13. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. ЖФХ, 1938, 12, 1, 100.
14. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
15. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 4, 548.
16. В. С. Бесков, В. А. Кузин, М. Г. Слинъко. Химическая промышленность, 1965, 4.
17. I. V. Zeldowic, G. Vagenblat. Comb. and Flame, 1959, 3, 61.
18. Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 3, 36.
19. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 47.
20. А. А. Бутаков, Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 1973, 209, 3, 643.

## О КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ РАСПАДА СО СВЕРХРАВНОВЕСНЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

*И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев*

(Москва)

В реакциях распада эндотермических соединений весьма вероятно образование продуктов, обладающих сверхравновесным запасом колебательной энергии. Если эти продукты эффективно взаимодействуют с исходными реагентами, то это приводит к осуществлению энергетической обратной связи и автоускорению распада. Кинетика реакций распада в такой ситуации сильно отличается от обычной равновесной (см., например, [1—4]), и, кроме того, многие особенности неравновесных реакций распада присущи и другим экзотермическим реагирующим системам, скорость которых зависит от запаса колебательной энергии.

Достаточно полное описание неравновесной реакции распада сопряжено со значительными трудностями, хотя бы по той причине, что отсутствуют теории, выражающие константу скорости распада через запасы колебательной энергии разных мод колебаний многоатомной молекулы. Вместе с тем возможно правильное описание многих особенностей неравновесного распада (и, в частности, критических условий) в рамках модели, основанной на уравнениях баланса колебательной энергии для важнейших колебательных подсистем, внутри которых поддерживается локальное колебательное квазиравновесие [5].

Как и ранее [5], будем моделировать реагирующую систему тремя подсистемами осцилляторов: 1) *A* — возбужденные продукты распада, возникающие во вторичных экзотермических стадиях типа радикал+исходная молекула; 2) *B* — выделенный «активный» тип колебаний распадающихся молекул, который получает сверхравновесный запас колебательной энергии от продуктов *A* в процессе *V—V*-обмена; 3) *C* — низкочастотные осцилляторы исходных молекул, имеющие наибольшую скорость колебательно-поступательной (*V—T*)-релаксации.

Запишем уравнения для запаса колебательной энергии осцилляторов *A*, *B* и *C*:

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_A}{dt} &= \left(\frac{d\varepsilon_A}{dt}\right)_{VV'} + (\varepsilon_x - \varepsilon_A) \cdot \frac{1}{N_A} \cdot \frac{dN_A}{dt}, \\ \frac{d\varepsilon_B}{dt} &= -\frac{N_A}{N_B} \left(\frac{d\varepsilon_A}{dt}\right)_{VV'} - \left(\frac{d\varepsilon_B}{dt}\right)_{VV'} - (D_B - \varepsilon_B) \frac{1}{N_B} \frac{dN_B}{dt}, \\ \frac{d\varepsilon_C}{dt} &= \frac{\varepsilon_C^0 - \varepsilon_C}{\tau_{VT}} + \left(\frac{d\varepsilon_B}{dt}\right)_{VV'} - (D_C - \varepsilon_C) \frac{1}{N_C} \frac{dN_C}{dt}.\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_i = (e^{\theta_i/T_i} - 1)^{-1}$  — среднее число колебательных квантов, приходящихся на один осциллятор  $i$ ,  $\varepsilon_i^0$  — равновесное значение,  $T_i$  и  $\theta_i$  — колебательная и характеристическая температура соответствующего осциллятора,  $T$  — поступательная температура,  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  — концентрации осцилляторов,  $\varepsilon_x$  — количество колебательных квантов, приходящихся на возбужденный осциллятор А, образующийся в экзотермической реакции,  $D_B$  и  $D_C$  — количество колебательных квантов, теряемых в актах диссоциации (в энергетических единицах  $D_B + D_C = D$ ,  $D$  — энергия диссоциации).

Члены, описывающие  $V-V'$ -обмен, записываются следующим образом:

$$\begin{aligned}\left(\frac{d\varepsilon_A}{dt}\right)_{VV'} &= -Z_0 Q_{10}^{AB} \cdot N_B \left[ \varepsilon_A (1 - \varepsilon_B) - \varepsilon_B (1 + \varepsilon_A) \exp\left(-\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) \right], \\ \left(\frac{d\varepsilon_B}{dt}\right)_{VV'} &= Z_0 Q_{10}^{BC} \Sigma (N_i \cdot \gamma_i) \left[ \varepsilon_C (1 + \varepsilon_B) - \varepsilon_B (1 + \varepsilon_C) \exp\left(-\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) \right],\end{aligned}$$

где  $Q_{10}^{AB}$  и  $Q_{10}^{BC}$  — вероятности обмена колебательными квантами на одно столкновение;  $Z_0$  — полное число соударений. При записи уравнений (1) предполагалось, что  $V-T$ -релаксация существенна только для низкочастотных осцилляторов С, а  $V-V'$ -обмен происходит только между парами осцилляторов  $A \rightleftharpoons B$  и  $B \rightleftharpoons C$ .

Запишем систему уравнений (1) в безразмерных переменных:

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_A}{dt'} &= \kappa_{AB} \xi_B [\varepsilon_B (\varepsilon_A + 1) - \varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) \exp(AB)] + \\ &+ (\varepsilon_x - \varepsilon_A) \left(\frac{\varepsilon_B}{1 + \varepsilon_B}\right)^{n^*} \cdot \Phi \frac{\xi_B}{\xi_A},\end{aligned}\quad (2)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_B}{dt'} &= \kappa_{BC} \xi_M [\varepsilon_C (\varepsilon_B + 1) - \varepsilon_B (\varepsilon_C + 1) \exp(BC)] - \kappa_{AB} \xi_A [(\varepsilon_A + 1) \cdot \varepsilon_B - \\ &- \varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) \exp(AB)] - (D_B - \varepsilon_B) \cdot \Phi \cdot \left(\frac{\varepsilon_B}{1 + \varepsilon_B}\right)^{n^*},\end{aligned}\quad (3)$$

$$\begin{aligned}\frac{d\varepsilon_C}{dt'} &= -\kappa_{BC} \xi_M^B [\varepsilon_C (\varepsilon_B + 1) - \varepsilon_B (\varepsilon_C + 1) \exp(BC)] - \\ &- \kappa_{VT} \xi_M^C (\varepsilon_C - \varepsilon_C^0) - (D_C - \varepsilon_C) \cdot \Phi \left(\frac{\varepsilon_B}{1 + \varepsilon_B}\right)^{n^*},\end{aligned}\quad (4)$$

где

$$\begin{aligned}\kappa_{ij} &= \frac{Z_0 Q_{10}^{ij}}{K_p}; \quad \exp(AB) = \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right); \\ \exp(BC) &= \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right); \quad \kappa_{VT} = \frac{Z_0 Q_{VT}}{K_p}; \\ \Phi &= \left(\frac{\varepsilon_B^0 + 1}{\varepsilon_B^0}\right)^{n^*}; \quad t' = t \cdot K_p; \quad \xi_M^i = \xi_B + \gamma_i \xi_A + \delta_i \xi_p;\end{aligned}$$

$\gamma_i$  и  $\delta_i$  — эффективности релаксации осцилляторов  $B$  и  $C$  при столкновениях с  $A$  и газом-разбавителем соответственно;  $\xi_i$  — мольная доля компонента  $i$ .

Константа скорости диссоциации в (2)  $K_d = 1/N_B \cdot dN_B/dt$  предполагается зависящей от запаса энергии выделенного типа колебания  $B$  и записана в виде

$$K_d = K_p \left( \frac{\varepsilon_B}{1 + \varepsilon_B} \frac{\varepsilon_B^0 + 1}{\varepsilon_B^0} \right)^{n^*}. \quad (5)$$

Здесь  $n^*$  — энергетический безразмерный параметр,  $K_p$  — равновесная константа скорости (подробности см., например, в [1, 5]).

Проанализируем записанную систему уравнений баланса на устойчивость по первому приближению [6, 7]. Разлагая правые части уравнений (2) — (4) в ряд в окрестности некоторого стационарного решения и удерживая только линейные члены ряда, получим систему

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_A}{dt'} &= \left\{ \kappa_{AB} \xi_B [\varepsilon_B^0 - (\varepsilon_B^0 + 1) \exp(AB)] - \frac{\xi_B}{\xi_A} \right\} (\varepsilon_A - \varepsilon_A^0) + \\ &+ \left\{ \kappa_{AB} \xi_B [1 + \varepsilon_A^0 (1 - \exp(AB))] + \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_A^0) n^* \xi_B}{\varepsilon_B^0 (1 + \varepsilon_B^0)} \frac{\xi_B}{\xi_A} \right\} (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0), \\ \frac{d\varepsilon_B}{dt'} &= -\kappa_{AB} \xi_A [\varepsilon_B^0 - (\varepsilon_B^0 + 1) \exp(AB)] (\varepsilon_A - \varepsilon_A^0) + \\ &+ \left\{ \kappa_{BC} \xi_M^B [\varepsilon_C^0 - (\varepsilon_C^0 + 1) \exp(BC)] + 1 - \kappa_{AB} \cdot \xi_A \cdot [1 + \varepsilon_A (1 - \exp(AB))] - \right. \\ &\left. - \frac{D_B n^*}{\varepsilon_B^0 (1 + \varepsilon_B^0)} \right\} (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) + \kappa_{BC} \cdot \xi_M^A (\varepsilon_B^0 + 1 - \varepsilon_B^0 \exp(BC)) (\varepsilon_C - \varepsilon_C^0), \quad (6) \\ \frac{d\varepsilon_C}{dt'} &= \left\{ -\kappa_{BC} \xi_M^C [\varepsilon_C^0 - (\varepsilon_C^0 + 1) \exp(BC)] - (D_C - \varepsilon_C^0) \frac{n^*}{\varepsilon_B^0 (1 + \varepsilon_B^0)} \right\} \times \\ &\times (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) + \left\{ -\kappa_{BC} \xi_M^C [\varepsilon_B^0 + 1 - \varepsilon_B^0 \exp(BC)] - \kappa_{VT} \xi_M^C + 1 \right\} (\varepsilon_C - \varepsilon_C^0). \end{aligned}$$

Если ограничиться не слишком высокими температурами ( $\varepsilon_A^0, \varepsilon_B^0 \ll 1$ ) и условием, близким к резонансу между  $A$  и  $B$  ( $\exp(\theta_B - \theta_A/T) \approx 1$ ), то система (6) существенно упрощается:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_A}{dt'} &= a_{AA} (\varepsilon_A - \varepsilon_A^0) + a_{AB} (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0), \\ \frac{d\varepsilon_B}{dt'} &\cong a_{BA} (\varepsilon_A - \varepsilon_A^0) + a_{BB} (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) + a_{BC} (\varepsilon_C - \varepsilon_C^0), \quad (7) \\ \frac{d\varepsilon_C}{dt'} &= a_{CB} (\varepsilon_B - \varepsilon_B^0) + a_{CC} (\varepsilon_C - \varepsilon_C^0), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a_{AA} &\cong - \left( \kappa_{AB} \xi_B + \frac{\xi_B}{\xi_A} \right); \quad a_{AB} \cong \kappa_{AB} \xi_B + \frac{\varepsilon_A n^* \xi_B}{\varepsilon_B^0 \xi_A}; \quad a_{BA} \cong \kappa_{AB} \xi_A; \\ a_{BB} &\cong - \left[ \kappa_{BC} \xi_M^B \exp(BC) (1 + \varepsilon_C^0) + \kappa_{AB} \xi_A + \frac{D_B n^*}{\varepsilon_B^0} \right]; \\ a_{BC} &\cong \kappa_{BC} \xi_M^B [\varepsilon_B^0 (1 - \exp(BC)) + 1]; \\ a_{CB} &\cong \kappa_{BC} \xi_M^C \exp(BC) (1 + \varepsilon_C^0) - \frac{D_C n^*}{\varepsilon_B^0}; \quad a_{CC} \cong - \left\{ a_{BC} \frac{\xi_M^C}{\xi_M} + \kappa_{VT} \xi_M^C \right\}. \end{aligned}$$

Согласно теореме Ляпунова [6, 7] решение системы (7) будет неустой-

чивым в том случае, когда хотя бы один из корней характеристического уравнения имеет положительную действительную часть

$$\lambda^3 + b_1\lambda^2 + b_2\lambda + b_3 = 0,$$

где

$$b_1 = -(a_{AA} + a_{BB} + a_{CC}); \quad b_2 = a_{AA}a_{CC} + a_{AA}a_{BB} + a_{BB}a_{CC} - \\ - a_{CB}a_{BC} - a_{AB}a_{BA}; \quad b_3 = a_{AA}a_{CB}a_{BC} + a_{AB}a_{BA}a_{CC} - a_{AA}a_{BB}a_{CC}.$$

По условию Гурвица [6] решение устойчиво (т. е. все действительные части  $\lambda_i < 0$ ), если выполняются неравенства

$$b_1 > 0, \quad b_1b_2 - b_3 > 0, \quad b_3 > 0.$$

Можно показать, что практически всегда  $b_1 > 0$  и  $b_1b_2 - b_3 > 0$ , поэтому нахождение условий неустойчивости эквивалентно нахождению условий, когда  $b_3$  становится отрицательным. Коэффициент  $b_3 < 0$  при выполнении следующего неравенства:

$$\left. \frac{(\varepsilon_x - D)n^*}{\varepsilon_B^0} \left\{ 1 + \frac{\varkappa_{BC}\xi_M^B \left[ 1 - \varepsilon_B^0 \left( \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) - 1 \right) \right] \right\} \right\} > \\ > \varkappa_{BC}\xi_M^B \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) (1 + \varepsilon_C^0) + \frac{D_B n^*}{\varepsilon_B^0 \varkappa_{AB}\xi_A} + \\ + \frac{\xi_M^B \varkappa_{BC} \left[ 1 - \varepsilon_B^0 \left( \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) - 1 \right) \right]}{\varkappa_{VT}\xi_M^C} \left( \frac{D_C n^*}{\varepsilon_B^0} + \frac{(D_B + D_C)n^*}{\varepsilon_B^0 \varkappa_{AB}\xi_A} \right).$$

Рассмотрим некоторые предельные случаи, представляющие наибольший практический интерес.

1. Предположим, что скорость релаксации активных осцилляторов  $B$  определяется процессом  $V-V'$ -обмена, т. е.  $\varkappa_{VT} \gg \varkappa_{BC}$ . При этом условии колебательная температура низкочастотного осциллятора  $C$  близка к газовой, и условие неустойчивости сводится к неравенству

$$\frac{(\varepsilon_x - D_B)n^*}{\varepsilon_B^0} > \varkappa_{BC}\xi_M^B \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) (1 + \varepsilon_C^0) + \\ + \frac{\varkappa_{BC}\xi_M^B \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) (1 + \varepsilon_C^0)}{\varkappa_{AB}\xi_A} + \frac{D_B n^*}{\varepsilon_B^0 \varkappa_{AB}\xi_A}. \quad (8)$$

Правая часть (8), кроме молекулярных постоянных ( $\theta_B$ ,  $\theta_C$ ,  $D_B$ ,  $n^*$  и др.), содержит и «внешние» параметры, определяющие условия протекания реакции ( $T$ ,  $\xi_A$ ,  $\xi_B$ ). Зависимость правой части от этих параметров и представляет наибольший интерес при анализе критических условий. Поскольку частицы  $A$  являются продуктами распада исходных молекул  $B$ , мольные доли  $\xi_A$  и  $\xi_B$  можно связать стехиометрическим соотношением

$$\xi_A = \nu_A (\xi_B^0 - \xi_B) + \xi_A^0,$$

где  $\nu_A$  — среднее число молекул  $A$ , получающихся из  $B$ ;  $\xi_A^0$  — начальная мольная доля молекул  $A$ . Таким образом, правую часть (8) можно считать функцией  $F(T, \xi_B)$  двух переменных, и ее зависимость от этих переменных можно качественно представить так, как изображено на рис. 1; сечения поверхности  $F(T, \xi_B)$  при  $\xi_B = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  изображены на рис. 2. Примечательно, что форма  $F(T, \xi_B)$  существенно не-

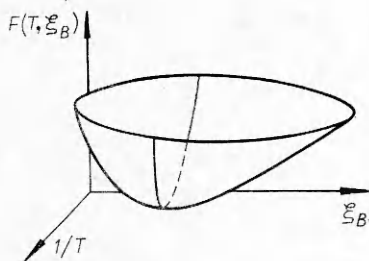


Рис. 1. Иллюстрация поведения правой части условия неустойчивости (8) системы осцилляторов от температуры ( $T$ ) и мольной доли исходной молекулы ( $\xi_B$ ).

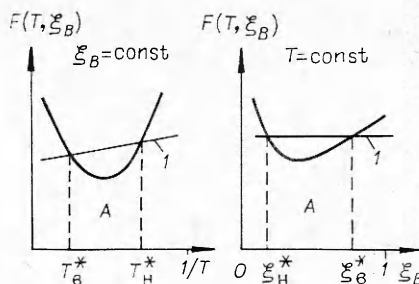


Рис. 2. Критические параметры неравновесного режима протекания реакции ( $T_B^*$ ,  $T_H^*$ ,  $\xi_B^*$ ,  $\xi_H^*$  — верхние и нижние значения температуры и мольной доли, определяющие область сверхравновесного колебательного возбуждения в ходе химической реакции).

симметрична, она круто возрастает при малых  $\xi_B$  и пологая при  $\xi_B \rightarrow 1$ .

2. Во втором предельном случае будем полагать, что лимитирующими в процессе релаксации колебательной энергии являются  $V-T$ -переходы осцилляторов  $C$ . Решение системы (7) может быть неустойчиво при выполнении двух систем неравенств:

$$\begin{aligned} \epsilon_x > D \left( 1 + \frac{1}{\kappa_{AB} \xi_A} \right), & \quad \epsilon_B^0 < \left[ \exp \left( \frac{\theta_B - \theta_C}{T} \right) - 1 \right]^{-1}; \\ \epsilon_x < D \left( 1 + \frac{1}{\kappa_{AB} \xi_A} \right), & \quad \epsilon_B^0 > \left[ \exp \left( \frac{\theta_B - \theta_C}{T} \right) - 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Ясный физический смысл имеет лишь первая система неравенств (9). Отношение образующихся в реакции квантов ( $\epsilon_x$ ) к числу теряемых при диссоциации ( $D$ ) равно  $(1 + 1/\kappa_{AB} \xi_A)$ . Это отношение, естественно, близко к 1 (т. е.  $\epsilon_x \approx D$ ), если велика скорость  $V-V'$ -обмена между  $A$  и  $B$  ( $\kappa_{AB} \xi_A \gg 1$ ). Если же  $V-V'$ -обмен малоэффективен, то для развития неустойчивости необходимо выполнение соотношения  $\epsilon_x/D > 1$ .

Примечательно, что критическое условие не содержит мольной доли  $\xi_H$ . Столь мягкое условие для развития неустойчивости связано с тем, что предполагается малая скорость  $V-T$ -релаксации. В этой ситуации запас энергии осцилляторов  $C$  будет значительно превосходить равновесное значение и стремиться к  $V-V$ -равновесию с запасом энергии осциллятора  $B$ . После быстрого достижения такого равновесия все осцилляторы характеризуются сверхравновесным запасом энергии. Критическое условие, выражаемое вторым и третьим неравенствами (9), не имеет наглядного физического смысла и не может выполняться без внешних источников энергии.

Результаты линейного анализа устойчивости позволяют объяснить все основные наблюдаемые особенности неравновесного распада: наличие критических значений по температуре и парциальной концентрации реагентов (см., например, [1, 5]).

Исследование в линейном приближении позволяет выяснить «устойчивость в малом», т. е. поведение системы в непосредственной близости от состояния равновесия. С практической точки зрения более интересна «устойчивость в большом», т. е. поведение системы при больших отклонениях от состояния равновесия.

Для того чтобы обойтись без линеаризации экспоненциальных членов, можно воспользоваться математическим аппаратом теории теплового взрыва. Упростим систему уравнений баланса (1), предположив, что колебательная температура осцилляторов  $C$  близка к газо-

вой, а осцилляторы  $A$  и  $B$  находятся в  $V-V$ -равновесии. Тогда система сводится к одному уравнению для осцилляторов  $B$ :

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = \frac{\varepsilon_B^0 - \varepsilon_B}{\tau_{\text{рел}}} + (\varepsilon_x - D) K_d, \quad (10)$$

в котором константу скорости диссоциации  $K_d$  представим соотношением  $K_d = K_p (\varepsilon_B / \varepsilon_B^0)^{n^*}$ , получающимся из (5) при условии  $\varepsilon_B, \varepsilon_B^0 < 1$ . Для упрощения анализа можно степенную зависимость в  $K_d$  заменить экспоненциальной

$$K_d = K_p \exp(X),$$

где 
$$X = n^* \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_B^0}{\varepsilon_B^0} = \frac{n^* \Delta \varepsilon_B}{\varepsilon_B^0}.$$

Запишем (10) в новых переменных

$$dX/dt = -X/\tau_{\text{рел}} + e^X/\tau_{\text{хим}}, \quad (11)$$

где  $\tau_{\text{хим}} = \varepsilon_B^0 / (\varepsilon_x - D) K_p n^*$ . Критическое условие для взрывного разгона реакции получается приравниванием слагаемых в правой части (11), а также их производных

$$X/\tau_{\text{рел}} = e^X/\tau_{\text{хим}}, \quad 1/\tau_{\text{рел}} = e^X/\tau_{\text{хим}}.$$

Отсюда получаем критические значения  $X=1$  и  $\tau_{\text{хим}}/\tau_{\text{рел}} = e$ . Подставляя соотношения для  $X$  и  $\tau_{\text{хим}}$ , получим уравнения для предвзрывного приращения колебательной энергии

$$\Delta \varepsilon_B = \varepsilon_B^0 / n^*$$

и критического соотношения времен<sup>1</sup>  $\tau_{\text{рел}}$  и  $\tau_{\text{хим}}$   $\frac{\tau_{\text{рел}} K_p (\varepsilon_x - D) n^*}{\varepsilon_0} = e^{-1}$

или

$$\tau_{\text{рел}} K_p = \frac{\varepsilon_B^0}{n^* (\varepsilon_x - D) e}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что при наиболее типичных значениях  $n^* \approx 5 \div 6$  и  $(\varepsilon_x - D) \approx 5 \div 6, \varepsilon_B^0 \approx 0, 1, \tau_{\text{рел}} \cdot K_p \approx 10^{-3}$ . Этот результат согласуется с экспериментом [1] и с результатами численного решения релаксационных уравнений [5].

Проведем сравнение полученных результатов с критическими условиями теплового взрыва. Анализ влияния колебательной неравновесности на предел теплового воспламенения на примере озона приведен в [8]. Критическое условие теплового воспламенения для экзотермической мономолекулярной реакции распада можно записать [7]

$$\tau_{\text{тепл}}/\tau_{\text{ад}} = \rho c_p d^2 E Q Z_0 e^{-D/T} / 24 \lambda R T^2 c_p = e^{-1},$$

где  $\tau_{\text{тепл}} \approx \rho c_p d^2 / 24 \lambda$  (для цилиндрического случая);  $\rho$  — плотность;  $c_p$  — теплоемкость;  $d$  — диаметр сосуда;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности смеси;  $\tau_{\text{ад}} = 1 / K_p \cdot E / RT \cdot Q / c_p T$ . Записав  $K_p = Z_0 e^{-D/T}$  ( $Z_0$  — предэкспонент бимолекулярной константы скорости,  $D$  — энергия активации распада,  $K$ ), получим соотношение для критических значений темпера-

<sup>1</sup> По смыслу  $\tau_{\text{хим}}$  соответствует времени реакции с ускорением за счет колебательного разогрева, а  $\tau = 1/K_p$  соответствует времени реакции при начальном запасе колебательной энергии без автоускорения.

тур взрывного распада с колебательным разогревом

$$\frac{T^{\text{эн}}}{D} \approx \left\{ \ln \left[ n^* (\epsilon_x - D) Z_6 \rho_0 \tau_{\text{рел}}^C \exp \left( \frac{\theta_C}{300} \right) e \right] \right\}^{-1} \quad (13)$$

и критической температуры теплового взрыва

$$\frac{T_B^{\text{тепл}}}{D} \approx \left\{ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{D^{3/2} \lambda_0 R}{E Q Z_6 e} \right) - \frac{1}{2} \ln (\rho d) \right\}^{-1}. \quad (14)$$

На основании уравнений (13) и (14) можно сравнить значения критических температур для двух механизмов взрывного распада: энергетического и теплового. Как видно из рис. 3, температура  $T_B^{\text{эн}}$  не зависит<sup>2</sup> от  $\rho d$ , а  $T_B^{\text{тепл}}$  уменьшается обратно пропорционально  $\rho d$ . Кривые на рис. 3 соответствуют распаду молекул типа  $\text{HN}_3$ , однако общий вы-

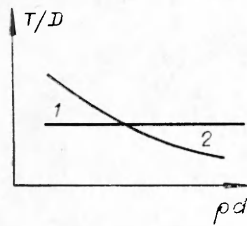


Рис. 3. Качественное поведение критических температур взрывного распада по механизму энергетического (1) и теплового (2) воспламенения в зависимости от  $\rho d$ .

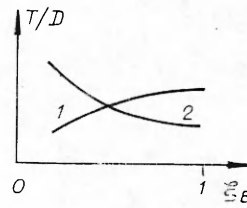


Рис. 4. Зависимость критических температур для энергетического (1) и теплового (2) механизма распада от мольной доли исходной молекулы.

вод, который следует из проведенного анализа, заключается в том, что относительно малые значения произведения  $\rho d$  благоприятны для протекания распада по механизму энергетического взрыва, а при увеличении  $\rho d$  осуществляется переход в область теплового самовоспламенения.

Рассмотрим соотношения теплового и энергетического режимов в смесях с инертным разбавителем. Время релаксации в смеси распадающихся молекул  $B$  с разбавителем  $M$  (для простоты будем иметь в виду одноатомный газ) определяется уравнением

$$1/\tau_{\text{рел}} = \xi_B/\tau_{BB} + (1-\xi_B)/\tau_{BM},$$

где  $\tau_{BB}$  и  $\tau_{BM}$  — времена релаксации  $B$  на молекулах  $B$  и на  $M$ , соответственно. Принимая  $\tau_{BB} = \alpha \tau_{BM}$  при  $\alpha \ll 1$ , получим

$$T^{\text{эн}} = \frac{D - \theta_A + \theta_C}{\ln [n^* (\epsilon_x - D) \rho_0 \tau_{AA} Z_6] + \theta_C/300 + 1 - \ln [\xi_B + (1 - \xi_B) \alpha]}, \quad (15)$$

$$T_B^{\text{тепл}} \cong \frac{D}{\ln \left( \frac{E Q_{\text{полн}} Z_6 \rho^2 d^2}{24 \lambda_0 R T^3} \right) + 1 + \ln \xi_B}. \quad (16)$$

При выводе (16) принималось, что  $Q_{\text{смеси}} = Q_{\text{полн}} \cdot \xi_B$ , где  $Q_{\text{полн}}$  — экзотермика распада молекул  $B$  без разбавителя. Из (15) и (16) видно, что с разбавлением смеси (уменьшение  $\xi_B$ )  $T^{\text{эн}}$  уменьшается, а  $T_B^{\text{тепл}}$  увеличивается, т. е. разбавление благоприятствует переходу на энергетический режим взрывного распада. (Влияние разбавителя будет противо-

<sup>2</sup> Естественно, что при выводе не учитывались потери колебательной энергии за счет гетерогенной релаксации на стенках.

положным в том случае, если разбавитель имеет большую эффективность в процессе релаксации, чем исходные молекулы.) На рис. 4 иллюстрируется переход от теплового режима воспламенения к энергетическому при уменьшении  $\xi_B$ . Вместе с тем следует помнить, что существуют минимальные значения  $\xi_B$ , при которых еще имеет смысл говорить об энергетическом взрыве.

Проведенный выше анализ дает условия, при которых становится невозможным стационарное распределение колебательной или тепловой энергии в реагирующей смеси. При этом концентрация реагирующих веществ предполагается равной начальной. В действительности взрыв происходит по истечении некоторого периода индукции, за время которого концентрация исходных реагентов успевает уменьшиться. Возникающее вследствие этого смещение предела учитывается введением поправки на выгорание за период индукции. Применительно к тепловому взрыву соответствующие расчеты изложены, например, в [7]. Воспользовавшись аналогичным математическим аппаратом, можно получить соотношения и для энергетического взрыва.

Будем пользоваться параметром  $W = \tau_r/\tau_{хим} = n^*(\epsilon_x - D)/\epsilon_B^0$  (где  $\tau_r = 1/K_p(M)$  — «изотермическое» время реакции без колебательного разогрева), который по смыслу аналогичен параметру  $B = \frac{E}{RT_0^2} \frac{Q}{c_p}$  в теории теплового взрыва. Поправка на выгорание приводит к соотношению для критического условия

$$\tau_{рел}/\tau_{хим} = 1/e \cdot [1 - 2,7(m/W)^{2/3}] \quad (17)$$

( $m$  — порядок реакции), в котором содержится важная качественная особенность явления воспламенения: при малых значениях параметра  $W$  (большая поправка на выгорание) взрыв становится невозможным ни при каких значениях  $\tau_{рел}/\tau_{хим}$ . Значения  $W_{min}$ , при которых имеет смысл говорить о явлении воспламенения, соответствуют обращению в нуль знаменателя уравнения (17)

$$W_{min} = (2,7)^{3/2} m \approx 4,5m.$$

Таким образом, критические условия энергетического взрыва выражены достаточно ярко в том случае, если

$$W = n^*(\epsilon_x - D)(e^{0_B/T_0} - 1) \gg 1.$$

Величина  $(\epsilon_x - D)$  пропорциональна доле экзотермики реакции, приходящейся на колебательное возбуждение. Параметр  $n^*$  близок по смыслу к безразмерной энергии активации  $E/RT$ , т. е. показывает чувствительность реакции к росту колебательной энергии.

Проведенный выше анализ относится к реакциям распада. Естественно, что полученные результаты имеют более общий характер и применимы ко всем реагирующим системам, для которых выполняются соответствующие условия: образование продуктов со сверхравновесным запасом внутренней энергии и их эффективное взаимодействие с исходными реагентами, а также достаточно крутая зависимость константы скорости реакции от запаса колебательной энергии реагентов.

Поступила в редакцию  
9/VII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ, 1974, 14, 283.
2. И. С. Заслонко, С. М. Когарко. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1127.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ, 1975, 16, 5, 1111.



4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Тр. IV Всесоюз. сим. по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
5. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1978, 14, 1.
6. Л. Э. Эльсгольц. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М., «Наука», 1965.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
8. Ю. М. Гершензон, С. К. Чекин. Кинетика и катализ, 1977, 18, 1568.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНВЕКТИВНЫХ КОЛОНОК НАД ЛИНЕЙНЫМИ ИСТОЧНИКАМИ ТЕПЛА

Ю. А. Гостинцев, Л. А. Суханов

(Москва)

В [1] на основании уравнений турбулентного течения исследовано движение среды вблизи линейного пожара. В спокойной атмосфере над источником тепла формируется свободно восходящая струя нагретого газа (конвективная колонка). При наличии поперечного ветра, обтекающего источник, возможно два качественно различных режима течения вблизи очага горения: если скорость ветра относительно мала, над источником образуется изогнутая конвективная колонка; при большой скорости происходит ее разрушение, и нагретый газ движется преимущественно в горизонтальном направлении, образуя плюмаж продуктов горения, стелящийся вдоль поверхности земли. Количественный критерий, определяющий реализацию того или другого режима:

$$\Lambda = \omega_0 / a_1 A_1 (c_p \rho_0 / Q_1 g \beta)^{1/3} \leq \Lambda_* = 8/15, \quad (1)$$

где  $\omega_0$  — скорость потока;  $Q_1$  — тепловая мощность источника;  $c_p$  и  $\rho_0$  — удельная теплоемкость и плотность воздуха;  $\beta = -\partial \ln \rho / \partial T_0$  — коэффициент термического расширения;  $g$  — ускорение силы тяжести;  $a_1$  и  $A_1$  — безразмерные величины, зависящие от интенсивности турбулентного обмена (их произведение  $a_1 A_1 = 2,53 L^{4/9}$ ,  $L$  — безразмерный путь смещения в теории Прандтля, имеющий порядок величины  $10^{-2}$ ).

При  $\Lambda < \Lambda_* = 8/15$  над источником тепла существует конвективная колонка, при  $\Lambda > \Lambda_*$  она вырождается. В [1] показано, что на достаточно больших высотах поле течения, получающееся от взаимодействия поперечного потока со струей, можно приближенно построить методом сложения функций тока.

Воспользуемся этим способом для исследования взаимодействия конвективных колонок двух линейных стационарных источников тепла различной интенсивности. Рассмотрим вначале случай, когда ветер отсутствует. Пусть источник с мощностью  $Q_1$  расположен в начале координат ( $x_1 = x_2 = 0$ ), а источник  $Q_2$  удален от него на расстояние  $x_2 = H$ . Согласно [1], можно записать выражение для безразмерных функций тока течения в струях над каждым источником

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \tilde{\psi}_1 / a_1 H (c_p \rho_0 / Q_1 g \beta)^{1/3} = z [x/z - 2/3 (x/z)^3 + 1/5 (x/z)^5], \\ z &= x_1 A_1 / H, \quad x = x_2 / H; \\ \psi_2 &= qz \{ (x-1)/z - 2/3 [(x-1)/z]^3 + 1/5 [(x-1)/z]^5 \}, \quad q = (Q_2 / Q_1)^{1/3}. \end{aligned}$$

При построении картины взаимодействия следует иметь в виду, что выражения для  $\psi_1$  и  $\psi_2$  в приведенной форме справедливы только внутри соответствующих областей их определения:  $-x \leq z \leq x$  для первой и