

3. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. Кинетика колебательной релаксации молекул в системах газ — аэрозоль и лазеры на двухфазных средах.— Квант. электроника, 1978, т. 5, № 7.
4. Файзулаев В. П. О релаксации колебательной энергии молекул в гетерогенных смесях. Препринт ФИАН, 1979, № 128.
5. Hunter T. F. Vibrational energy transfer at gas-solid interfaces.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 6.
6. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. О влиянии конденсации газа на скорости релаксационных процессов в газодинамических лазерах.— Квант. электроника, 1974, т. 1, № 12.
7. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Гетерогенная колебательная релаксация молекул N_2 , CO_2 и N_2O .— Проблемы кинетики и катализа, 1978, т. 17, с. 36.
8. Madigosky W. M., Litovitz T. A. Mean free path and ultrasonic vibrational relaxation in liquid and dense gases.— J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, N 2.
9. Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. С., Шеленин Л. А. Колебательная релаксация и лазеры на внутримолекулярных переходах в жидкостях и молекулярных кристаллах.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, вып. 8.
10. Конохов В. К., Файзулаев В. Н. К возможности создания газодинамического лазера на переходах между уровнями спаренных мод CO_2 .— Квант. электроника, 1978, т. 5, № 12. Препринт ФИАН, 1978, № 204.
11. Веденеев А. А., Волков А. Ю. и др. Газодинамический лазер с тепловой накачкой на переходах между деформационной и симметрической модами CO_2 .— Письма в ЖТФ, 1978, т. 4, вып. 11.
12. Bass H. E. Vibrational relaxation in CO_2/O_2 mixtures.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, N 11.
13. Calaway W. F., Ewing G. E. Vibrational relaxation of small molecules in the liquid phase: liquid nitrogen doped O_2 , CO_2 and CH_4 .— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 2842.

УДК 533.72; 533.6.01.8

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДИМЕРОВ В ПОТОКАХ РАЗРЕЖЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА

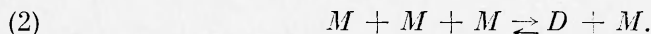
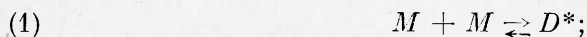
А. А. Вигасин

(Москва)

Процессы образования малых ассоциатов и, в частности, димеризации молекул воды продолжают привлекать внимание специалистов в различных областях науки и ее приложений. Такие процессы рассматриваются, например, при построении кинетических моделей конденсации паров [1]; представление о димеризации молекул воды помогает интерпретировать пропускание ИК-излучения в окнах прозрачности атмосферы [2]. В [3] сделаны предварительные оценки возможности создания газодинамического конденс-лазера, использующего энергию колебательного возбуждения димеров, образующихся при истечении из сопла паров воды низкой плотности. Изучение различных аспектов спектральных и физико-химических проявлений ассоциации молекул в равновесных и неравновесных условиях требует дальнейшего уточнения молекулярных параметров ассоциатов, совершенствования методик определения этих параметров, построения кинетических моделей ассоциатообразования.

В последние годы был выполнен ряд работ по изучению ассоциатов в молекулярных и газодинамических пучках различных газов [4—6], в том числе и в водяном паре [4, 6]. В работе [6] приведены результаты масс-спектральных измерений неравновесных концентраций димеров воды при истечении разреженного пара в вакуум. Предложенная в [6] модель образования димеров позволила автору описать с достаточно высокой точностью полученные им экспериментальные данные о концентрациях димеров в потоке. Принципиальным моментом построения кинетической модели [6] явилось использование температурной зависимости равновесной концентрации димеров $\xi_{2p}(T)$, полученной ранее [7] путем расчета части второго вириального коэффициента (ВВК) пара, отвечающей связанным и метастабильным состояниям молекул. В данной работе предпринята попытка связать неравновесные концентрации димеров непосредственно с молекулярными параметрами, благодаря чему область применимости кинетической модели может быть значительно расширена.

При сверхзвуковом истечении разреженного газа в вакуумированное пространство достигается значительное охлаждение — поступательная температура в потоке может составлять, например, несколько десятков Кельвинов. На начальной стадии охлаждения происходит интенсивная димеризация молекул в результате двух- и трехчастичных столкновений мономеров



Реакции (1), (2) обратимы и характеризуются каждая своей скоростью прямого (образования) K_f и обратного (диссоциации) K_d процессов. В реакции (1) могут образовываться только колебательно-возбужденные молекулы с полным запасом колебательной энергии $\epsilon_k \geq \epsilon_D$ (ϵ_D — энергия диссоциации молекулы димера). Для молекул воды, например, в реакции (1) образуются димеры, межмолекулярные моды которых возбуждены в среднем на 1—1,5 кванта. При достаточно низких давлениях спонтанный распад молекул D^* происходит быстрее, чем дезактивация D^* при столкновении с мономером. Таким образом, димеры в основном или близком к основному возбужденном состоянии образуются главным образом благодаря реакции (2). Ограничимся здесь рассмотрением только механизма (2), считая, что внутренние степени свободы молекул находятся в равновесии с поступательными. В приложении показано, что изменение массовой доли димеров вдоль одномерного газодинамического потока описывается уравнением

$$(3) \quad \frac{d\alpha_2}{dx} = - \frac{2(1-\alpha_2)}{(2-\alpha_2)} \left[K_d \alpha_2 - K_f \frac{4(1-\alpha_2)^2}{(2-\alpha_2)} \frac{p}{kT} \right] \frac{p}{vkT},$$

где T , p и v — соответственно температура, давление и скорость потока, являющиеся функциями координаты x вдоль потока и в общем случае концентрации димеров α_2 . Константы скоростей реакции K_f и K_d зависят от температуры. Пренебрегая тепловым эффектом реакции, т. е. считая, что $\alpha_2 \epsilon_D \ll kT$, будем решать уравнение (3) в заданном поле температуры, плотности и скорости потока. Для одномерного изэнтропического течения отношения T/T_0 , p/p_0 и v/v_0 являются известными функциями числа Маха M [8]. В нашем расчете использована зависимость $M(x)$, принятая в [6].

Ключевым вопросом при решении уравнения (3) является выбор констант K_f и K_d . В работе [6] величина K_f рассчитывалась как частота трехчастичных столкновений мономеров, причем считалось, что вероятностный фактор $P_f = 1$. Отношение констант прямой и обратной реакции K_d/K_f равняется, как известно, константе равновесия K_p . В [6] это отношение выражалось через полученную из ВВК зависимость $\xi_{2p}(T)$. Для приведения в соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей константа диссоциации в [6] полагалась равной нулю при $T^* < 0,58$ ($T^* = kT/\epsilon$ — приведенная температура, ϵ — параметр потенциала Штокмайера). Необходимость этого обосновывалась резким уменьшением константы диссоциации при низких температурах. Несмотря на полученное в [6] хорошее согласие с экспериментом, подход автора в целом вызывает ряд возражений:

1. Частота трехчастичных столкновений определяется недостаточно точно, в особенности для молекул, сложным образом взаимодействующих друг с другом, например образующих водородные связи.

2. Применение зависимости $\xi_{2p}(T)$, полученной из расчета ВВК, не позволяет использовать реальные физические параметры молекул и оставляет мало возможностей для учета наряду с димерными и более сложных ассоциатов.

3. Искусственное изменение константы диссоциации при $T^* < 0,58$ отражает непригодность метода при низких температурах и вносит в расчет дополнительный произвол.

4. Использование температурной зависимости газокинетического сечения мономеров, полученной в [9] из данных по вязкости пара, вряд ли приводит к существенному улучшению модели.

Нами выбрана следующая система констант. Основными считались константа диссоциации K_d и константа равновесия K_p , полученные на основе статистического расчета по молекулярным данным. Из уравнения (3) ясно, что константа рекомбинации определяется отношением

$$K_f = \frac{K_d}{K_p} kT.$$

Константа диссоциации может быть записана в виде [10]

$$(4) \quad K_d = Z_0 P_\sigma \frac{\rho(\epsilon_0) kT}{Q_v(T)} e^{-\epsilon_0/kT},$$

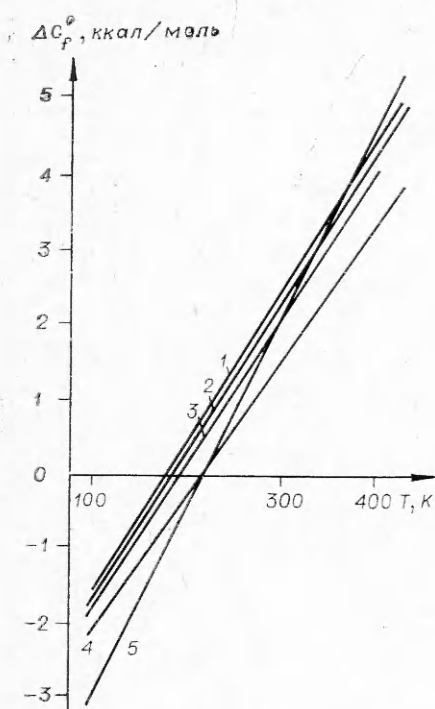
где Z_0 — частота столкновений; $\rho(\epsilon_0)$ — плотность состояний; Q_v — колебательная стат. сумма; P_σ — вероятностный фактор. В расчетах величина активационного барьера ϵ_0 приравнивалась энергии диссоциации димера ϵ_D . Колебательная стат. сумма и плотность состояний для системы с гармонических осцилляторов имеют вид

$$(5) \quad Q_v(T) = \prod_{i=1}^s (1 - e^{-\epsilon_i/kT})^{-1};$$

$$(6) \quad \rho(\epsilon) = \frac{(\epsilon + \epsilon_z)^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s \epsilon_i}$$

где $\epsilon_i = h\nu_i$ — энергия колебательного кванта; $\epsilon_z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^s h\nu_i$ — нулевая энергия; s — число активных степеней свободы. После подстановки (5), (6) в (4) константа диссоциации K_d может быть вычислена, если известны молекулярные постоянные димера воды. Число s можно принять равным числу межмолекулярных (низкочастотных) колебаний в молекуле димера воды, считая, что и внутреннее вращение вокруг водородной связи можно рассматривать как колебательную степень свободы. Частота столкновений $Z_0 = 2d_{12}^2 \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2}$, где m — приведенная масса сталкивающихся молекул, d_{12} — эффективный диаметр, $d_{12} = (1/2)(d_1 + d_2)$. В силу того, что в расчет входит только произведение $d_{12} P_\sigma$, для величины d_{12} может быть принята грубая оценка $d_{12} = 4\text{Å}$. Вероятностный фактор принимался при этом равным единице.

Константы равновесия реакции димеризации молекул воды K_p до настоящего времени оцениваются в литературе весьма приближенно. Это связано, во-первых, с отсутствием прямых экспериментальных и недостаточной точностью квантовомеханических данных о структуре, спектре и энергетике ассоциатов воды и, во-вторых, с отсутствием измерений концентраций димеров в равновесных условиях. На фиг. 1 изображена температурная зависимость приращения потенциала Гиббса для реакции димеризации (1 — [14], 2 — [11], 3 — таблица, столбец II, 4 — [13], 5 — [12]), данные [13] экстраполированы в низкотемпературную область от $T = 400$ К, [11] — от 220 К). Видно, что литературные данные для ΔG_f°



Фиг. 1

имеют разброс в пределах 1—2 ккал/моль. Разброс величины константы равновесия особенно значителен в области низких температур, поскольку

$$K_p = \exp(\Delta G_f^0/RT).$$

Неточность определения ΔG_f^0 порядка 0,5 ккал/моль (при $T \approx 120$ K) приведет к определению K_p с точностью до порядка величины. При малых концентрациях $\xi_{2p} \approx p/K_p$, т. е. и сами равновесные концентрации при указанной неточности определения ΔG_f^0 могут быть вычислены в пределах порядка. По-видимому, не располагая дополнительной информацией, в настоящее время трудно рассчитывать на достижение большей точности расчета малых равновесных концентраций димеров воды. Точность определения неравновесных концентраций (без использования подгоночных параметров), очевидно, не может быть выше. Представляло интерес ответить в связи с этим на два вопроса: во-первых, насколько хорошо (в пределах указанной точности) результаты эксперимента [6] могут быть

описаны с помощью статистического расчета, использующего литературные данные о молекулярных параметрах димера воды, и, во-вторых, какова чувствительность подобного расчета к неточности задания самих молекулярных постоянных. Не имея целью дать исчерпывающий критический обзор литературных данных, мы ограничились использованием трех наборов молекулярных параметров, приведенных в таблице. Во всех вариантах димер считался открытым, а валентные и деформационные частоты мономера $\nu_{\text{мон}}$ и димера $\nu_{\text{в-м}}$ заимствованы из [15]. Уравнение (3) решалось на ЭВМ, причем вычисления обрывались при $x/D \approx 8$ (D — диа-

	I[15]	II[15]	III(модель EREN [14])
ϵ	6000	5000	5440
$I_A I_B I_C$	$4,32 \cdot 10^4$		$6,42 \cdot 10^4$
$\nu_{\text{м-м}}$	399, 271, 205, 194, 103, 110		593, 496, 189, 168, 161, 98
$\nu_{\text{в-м}}$	3746, 3732, 3646, 3579, 1616, 1599		
$\nu_{\text{мон}}$		3756, 3657, 1595	

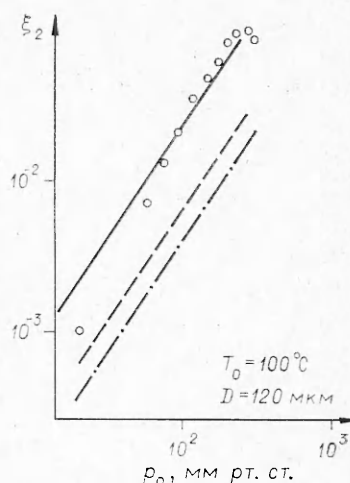
метр сопла), что соответствовало установлению квазистационарной концентрации димеров [6]. Результаты расчета неравновесных концентраций димеров для условий эксперимента [6] показаны на фиг. 2—4 (точки — эксперимент [6], сплошные, штриховые и штрихпунктирные линии — таблица, столбцы I—III соответственно). Сравнение с экспериментом показывает:

1. Расчет по литературным молекулярным данным дает удовлетворительное согласие с экспериментом по порядку величины без использования подгонки постоянных.

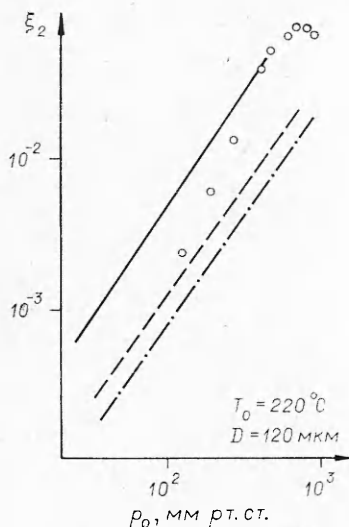
2. Расхождение экспериментальных и теоретических зависимостей может быть компенсировано путем подбора, например, энергии водородной связи (при заданном наборе частот) в пределах известных квантовохимических оценок (см., например, [16]) или путем исправления вероятностного фактора, который в действительности должен отличаться от единицы из-за наличия вращения молекул и ориентационных эффектов.

3. Оценка равновесной доли димеров при нормальных условиях ($T = 300$ К, $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 20$ мм рт. ст.) с использованием констант равновесия, вычисленных по данным таблицы $\xi_{2p} \approx 10^{-3} - 10^{-4}$, согласуется с принятой в литературе (см., например, [17]).

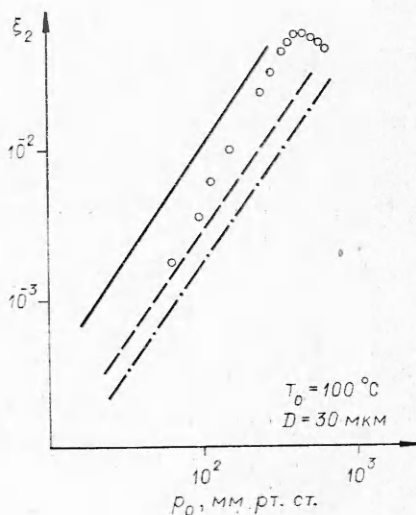
В заключение отметим, что корректное решение обратной задачи, т. е. восстановление молекулярных параметров по измеренным концентрациям димеров или, например, по теплофизическим свойствам водяного пара в настоящее время не представляется возможным. Однако уже сейчас можно рекомендовать прямые статистические расчеты по молекулярным данным, которые не могут, впрочем, претендовать на высокую точность до тех пор, пока не будут получены новые экспериментальные данные о структуре и спектрах простейших ассоциатов воды.



Ф и г. 2



Ф и г. 3



Ф и г. 4

Приложение. Прежде всего рассмотрим некоторые полезные соотношения между концентрациями компонентов. Пусть $n_i = N_i/V$ число частиц i -го сорта в единице объема. Тогда массовая доля частиц

$$(П1) \quad \alpha_i = n_i \mu_i / \rho,$$

где μ_i — молекулярный вес; ρ — плотность газа. Формулу (П1) можно переписать в виде

$$(П2) \quad \alpha_i = N_i \mu_i / N \bar{\mu},$$

где $\bar{\mu}$ — средний молекулярный вес; N — полное число частиц.

Мольная доля $\xi_i = N_i/N$ связана с α_i посредством соотношения

$$\alpha_i = \xi_i \mu_i / \bar{\mu}.$$

В частности, для реакции димеризации $\bar{\mu} = 2\mu_1/(2 - \alpha_2)$

$$(П3) \quad \xi_1 = 2(1 - \alpha_2)/(2 - \alpha_2), \quad \xi_2 = \alpha_2/(2 - \alpha_2).$$

При малых концентрациях $\alpha_2 \approx 2\xi_2$, т. е. массовая доля вдвое больше мольной.

В газодинамическом потоке изменение концентрации димеров в реакции (2) запишется в виде [18]

$$(П4) \quad \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_p = \frac{dn_2}{dt} + \frac{n_2}{v} \frac{dv}{dt} = -K_d n_1 n_2 + K_f n_1^3.$$

Рассмотрим левую часть уравнения (П4), поделив ее предварительно на n

$$\frac{1}{n} \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_p = \frac{1}{n} \frac{dn_2}{dt} + \frac{n_2}{n} \frac{dv}{dx}.$$

В силу уравнения неразрывности $\frac{dv}{dx} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$, откуда

$$\frac{1}{n} \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_p = \frac{1}{n} \frac{dn_2}{dt} + \frac{n_2}{nV} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{N} \frac{dN_2}{dt}.$$

Учитывая, что согласно (П2) $dN_2/dt = (\bar{\mu}N/\mu_2)d\alpha_2/dt$, будем иметь

$$(П5) \quad \frac{1}{n} \left(\frac{dn_2}{dt}\right)_p = \frac{\bar{\mu}}{\mu_2} \frac{d\alpha_2}{dt}.$$

Правая часть (П4) при этом запишется в виде

$$(П6) \quad -K_d \xi_1 \xi_2 \left(\frac{P}{kT}\right) + K_f \xi_1^3 \left(\frac{P}{kT}\right)^2.$$

Используя условие нормировки $\xi_1 + \xi_2 = 1$ и (П3) и приравнявая (П6) и (П5), приходим к уравнению (3).

Поступила 24 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошохов В. К., Файзулаев В. Н. Кинетическая модель конденсации перенасыщенного газа. Препринт ФИАН № 32, 1976.
2. Арефьев В. Н., Дианов-Клоков В. Н. Ослабление излучения 10,6 мкм водяным паром и роль димеров $(H_2O)_2$. — Оптика и спектроскопия, 1977, т. 42, вып. 5.
3. Кошохов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. Н., Файзулаев В. Н. Газодинамический конденс-лазер на парах воды. — Квант. электроника, 1975, т. 2, № 9.
4. Stein G. D., Armstrong J. A. Structure of water and CO_2 clusters formed via homogeneous nucleation in nozzle beams. — J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, N 5.
5. Востриков А. А., Куснер Ю. С., Ребров А. К., Семячкин Б. Е. О механизме образования димеров при расширении молекулярных газов в вакуум. — В сб.: Неравновесные процессы в потоках разреженного газа. Новосибирск, 1977.

6. Calo J. M. Dimer formation in supersonic water vapor molecular beams.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, N 12.
7. Calo J. M., Brown J. H. The calculation of equilibrium mole fraction of polar-polar, nonpolar-polar and ion dimers.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 10.
8. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. М., Наука, 1977.
9. Monchick L., Mason E. A. Transport properties of polar gases.— J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, N 5.
10. Трое Ю., Вагнер Х. Мономолекулярный распад небольших молекул.— В сб.: Физическая химия быстрых реакций. М., Мир, 1976.
11. O'Connell J. P., Prausnitz J. H. Thermodynamic and transport properties of water vapor at low densities.— Ind. Eng. Chem. Fundam., 1970, vol. 9, N 4.
12. Chao J., Wilhoit R. C., Zwolinski B. J. The thermodynamic properties of water dimer.— J. Chem. Thermodynamics, 1971, vol. 3, p. 195.
13. Kell G. S., McLanrin G. E. Virial coefficient of methanol from 150 to 300°C and polymerisation in the vapor.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, N 10.
14. Owicki J. C., Shipman L. L., Scheraga H. A. Structure, energetics, and dynamics of small water clusters.— J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, N 17.
15. Стырикович М. А., Вигасин А. А., Юхевич Г. В. К вопросу об ассоциации молекул воды в перегретом водяном паре.— ТВТ, 1976, т. 14, № 4.
16. Kistenmacher H., Lee G. C., Popkie H., Clementi E. Study of the structure of molecular complexes. VI. Dimers and small clusters of water molecules in the HF approximation.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, N 2.
17. Wolynes P. G., Roberts R. E. Molecular interpretation of the infrared water vapor continuum.— Appl. Opt., 1978, vol. 17, N 10.
18. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осинев А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., Наука, 1965.

УДК 533.6.011

**ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ
КАК ПРИЧИНА ВОЗНИКНОВЕНИЯ
МНОГОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕЧЕНИЙ
МНОГОАТОМНЫХ ГАЗОВ**

О. Г. Бузыкин, Н. К. Макашев

(Жуковский)

Обычно под многотемпературными течениями понимают течения многоатомных газов, в которых устанавливаются различные температуры поступательных и колебательных степеней свободы молекул [1—3]. Возникновение различных поступательных температур у компонентов смеси является одним из возможных следствий сильной разницы в массах молекул. Наиболее известный пример такого рода — ионизированный газ во внешнем электрическом или электромагнитном поле [4, 5]. В [6] рассмотрен пример многотемпературности по поступательным степеням свободы молекул, вызванной эндотермической реакцией в однокомпонентном легком газе, который находится в термостате тяжелого и нейтрального по отношению к реакции компонента. Состояние разбавителя не возмущается реакцией, которая исследуется на таких временах, что оказывается возможным пренебречь обратной реакцией. Близкие по постановке задачи решены в работах [7—10], где рассматривались различные случаи возникновения неравновесных распределений по скоростям у компонентов химически реагирующей смеси.

Характерной особенностью экзотермических реакций в смесях с существенно различными массами молекул является то, что энергия, выделяющаяся в результате элементарного акта реакции, почти полностью уносится более легкой молекулой — продуктом реакции. При этом благодаря замедленному обмену энергией в столкновениях частиц с сильно отличающимися массами может возникнуть ситуация, когда локально-равновесное распределение энергии по поступательным степеням свободы молекул каждого из компонентов смеси установится прежде, чем наступит полное равновесие. Эту ситуацию можно описать уравнениями многотемпературной газодинамики, которые выводятся в данной работе.