

возрастают. При одинаковом процентном содержании топлива с увеличением  $O_2$  также наблюдается возрастание периода и амплитуды колебаний. С ростом начальной температуры реактора период и амплитуда уменьшаются. При анализе корреляции между октановым числом эталонного топлива и периодом колебаний показано, что существует практически линейная зависимость (см. рис. 3). Угол наклона этой прямой увеличивается с уменьшением температуры эксперимента.

При аналогичных условиях проведения эксперимента в цилиндрическом реакторе также наблюдались автоколебания температуры, причем в разных сечениях реактора они отличались амплитудами.

Явления автоколебаний характеристик химических систем (скорости реакции, концентраций реагентов, температуры, электрохимического потенциала и т. д.) привлекают сейчас большой интерес различных исследователей. Обширный материал по химическим автоколебаниям дан в [11—13]. Описанные в настоящей работе автоколебания представляют собой не только интересный экспериментальный факт, но и могут быть использованы в практических целях — для определения детонационных свойств реальных топлив.

*Поступила в редакцию 7/IV 1981*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. П. Забрянский, А. П. Зарубин. Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974.
2. А. П. Зимин, А. Г. Муравьев, Н. Ф. Рубенкин. Авт. свид. СССР № 3904700. Бюллетень изобретений, 1973, 34, 40.
3. Sok Moon Loon. J. Jap. Petrol. Inst., 1975, 18, 3.
4. Г. Г. Благополучная, А. Ф. Федоров, А. К. Максимов. Изв. ТПИ. Вып. 300. 1977.
5. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. М.: Госхимиздат, 1934.
6. Патент США 3533747, 1967.
7. Патент США 3738810, 1971.
8. Патент США 3738808, 1971.
9. Я. Ю. Степанский, Н. П. Евмененко и др. Химия и технология топлив и масел, 1980, 8.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
11. Kinetics of Physicochemical Oscillations. Discussion Meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft fur Physicalische Chemie at Institut fur Physicalische Chemie der Nordrhein — Westfalischen Technischen Hochschule. Aachen, Sept. 19—22, 1979.
12. Колебательные процессы в биологических и химических системах. Сборник. М.: Наука, 1967.
13. Колебательные процессы в биологических и химических системах. Т. 2, Пуццино на Оке, 1971.

УДК 541.141

#### О МЕХАНИЗМЕ КРИТИЧНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ЛАЗЕРА

*Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев, В. Г. Якушев*  
(Черноголовка)

К настоящему времени выполнено большое число исследований по лазерному инициированию химических реакций (см., например, обзор [1]). Большой интерес представляет обнаруженное в ряде работ пороговое поведение реакций в зависимости от энергии (мощности) падающего излучения [2—5]. При энергии (мощности) импульса, меньшей некоторой критической, реакция не идет, а большей — протекает со значительной конверсией. И хотя предлагался ряд механизмов для объяснения наблюдаемых критических явлений, недостаточная изученность лазерно-

химических реакций не позволяет отдать предпочтение какому-либо из них. Перечислим основные предлагавшиеся механизмы: 1) тепловая неустойчивость [6], в основе которой лежит конкуренция тепловыделения за счет процессов колебательно-поступательной релаксации с потерями энергии в процессах диффузии колебательно возбужденных частиц из зоны облучения; 2) колебательная неустойчивость, связанная с нелинейным характером межмодового  $V-V'$ -обмена [7, 8] либо с параметрическим взаимодействием мод [4].

В настоящей работе рассмотрен еще один механизм критичности, который может быть существенным во многих лазерно-химических ситуациях (например, в условиях заметной неравновесной диссоциации при отрыве колебательной температуры от одного из компонентов от поступательной). Этот механизм имеет много общего с критичностью, наблюдаемой при импульсном фотоиницировании химических реакций [9, 10]. В его основе лежит конкуренция теплового ускорения реакции (увеличение длины цепи), которая ведется образованными при импульсном облучении активными центрами, с замедлением реакции вследствие их гибели.

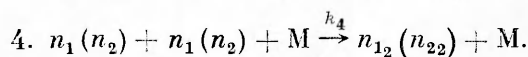
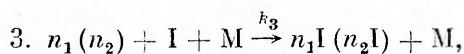
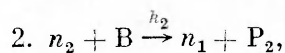
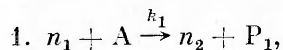
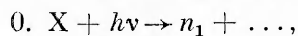
При лазерном инициировании следует различать две основные ситуации: 1) энергия кванта велика и его поглощение приводит к диссоциации молекулы; 2) поглощение приводит к возбуждению колебательных степеней свободы, а диссоциация происходит при сосредоточении многих квантов на молекуле. Анализ поведения цепной реакции в первой ситуации аналогичен проведенному ранее в [10] для случая импульсного фотоиницирования. Далее будет рассмотрена вторая ситуация, осуществляемая при накачке молекулярных систем лазерами ИК-диапазона.

Совокупность молекул можно грубо разбить на две категории: а) достаточно многоатомные, типа  $SF_6$ , имеющие большую плотность колебательных состояний (квазиконтинуум) уже при сравнительно небольших величинах колебательного возбуждения. Столкновения, уменьшая заселенность высоких колебательных состояний, препятствуют диссоциации. Более эффективна здесь бесстолкновительная накачка лазерным излучением; б) малоатомные молекулы — квазиконтинуум расположен при высоких энергиях, поэтому бесстолкновительная накачка не эффективна. Эффективность может быть увеличена за счет соударений, сопровождающихся процессами  $V-V$ -обмена (лазерно-столкновительная накачка). Будем рассматривать лазерное инициирование при возбуждении малоатомных молекул.

При лазерном инициировании могут быть реализованы различные случаи, отличающиеся соотношениями характеристических времен импульса ( $\tau_n$ ), колебательно-поступательной релаксации ( $\tau_{v-T}$ ) колебательно-колебательного обмена ( $\tau_{v-v}$ ), химической реакции ( $\tau_p$ ) и др. Рассмотрим наиболее интересный с точки зрения экономичности использования лазерного излучения случай со следующей иерархией характеристических времен:

$$\tau_{v-v} < \tau_n < \tau_{v-T} < \tau_p. \quad (1)$$

Условие  $\tau_{v-T} < \tau_p$  не принципиально, но оно обычно выполняется. В качестве модельной рассмотрим типичную схему двухцентровой цепной реакции:



Здесь  $X$  — диссоциирующая добавка (возможно, один из реагентов);  $A, B$  — реагенты;  $I$  — ингибитор;  $n_1, n_2$  — активные центры;  $P_1, P_2$  — продукты;  $0$  — процесс зарождения активных центров;  $1, 2$  — стадии продолжения цепи;  $3$  — линейный обрыв цепей;  $4$  — квадратичный обрыв цепи. При выбранном соотношении характеристических времен протекание реакции разбивается на две стадии: первую — с длительностью порядка времени  $V-T$ -релаксации, в течение которой происходит поглощение излучения лазера молекулами  $X$ , их колебательное возбуждение в процессах  $V-V$ -обмена и диссоциация (на этой же стадии происходит нагрев смеси вследствие процессов  $V-T$ -релаксации), и стадию протекания цепной реакции, ведомой активными центрами, образованными в первой стадии. Таким образом, при условии 1 воздействие лазерного излучения сводится к «мгновенному» созданию концентрации активных центров и повышению температуры.

Проанализируем поведение цепной реакции, считая, что в смеси мгновенно созданы активные центры с концентрацией  $n_0$ , а температура скачком поднялась на  $\Delta T = T_0 - T_n$ . Отметим, что природа физических процессов, приводящих к образованию активных центров, здесь не важна и анализ, касающийся второй стадии, справедлив при любом виде импульсного инициирования. Положим для определенности, что из стадий продолжения цепи первая является лимитирующей. В этом случае  $n_2 \ll n_1 = n$  и уравнение для концентрации активных центров имеет вид

$$dn/dt = -k_3[I][M]n - 2k_4n^2[M]. \quad (2)$$

Пренебрежем обычно слабыми зависимостями констант скорости обрыва от температуры, а также расходом ингибитора и запишем уравнение теплового баланса

$$c[M] \cdot dT/dt = qk_1n[A], \quad (3)$$

где  $c$  — теплоемкость смеси;  $q$  — тепловой эффект реакции на моль реагента  $A$ ;  $k_1$  — константа скорости лимитирующего акта продолжения цепи. Будем рассматривать адиабатические условия (характеристическое время реакции меньше характеристического времени теплоотвода).

Введем следующие безразмерные параметры:  $\Theta = E_1/RT_0^2 \cdot (T - T_0)$  — безразмерная температура смеси ( $E_1$  — энергия активации лимитирующего процесса 1);  $\xi = n/n_0$  — приведенная концентрация активных центров ( $0 \leq \xi \leq 1$ );  $\beta = RT_0/E_1$ ;  $\gamma^{-1} = E_1q[A]/RT_0^2c[M]$  — максимальная адиабатическая температура (безразмерная), соответствующая полному превращению компонента  $A$ ;  $\nu = k_1(T_0)[A]/k_3[I][M]$  — кинетическая длина цепи при  $T = T_0$ ;  $\Delta = n_0/[A] \cdot \nu \gamma^{-1}$ . Выразим время в масштабе характеристического времени линейного обрыва цепи:  $\tau = t/t_3$ ,  $t_3 = 1/k_3[I][M]$ ,  $\tau_4 = k_3[I]/2k_4n_0$ .

В приведенных обозначениях система (2), (3) примет вид

$$d\xi/d\tau = -\xi - \xi^2/\tau_4, \quad (4)$$

$$d\Theta/d\tau = \Delta\xi(1 - \gamma\Theta)\exp[\Theta/(1 + \beta\Theta)] \quad (5)$$

с начальными условиями: при  $\tau = 0$ ,  $\xi = 1$ ,  $\Theta = 0$ .

Деля (5) на (4) и интегрируя, получим

$$\int_0^1 \frac{d\xi}{1 + \xi/\tau_4} = \frac{1}{\Delta} \int_0^\Theta \frac{e^{-\frac{\Theta}{1+\beta\Theta}}}{1 - \gamma\Theta} d\Theta.$$

Выражение

$$\tau_4 \ln(1 + 1/\tau_4) = \frac{1}{\Delta\gamma} \int_0^\lambda \frac{e^{-\frac{\lambda/\gamma}{1+\beta\lambda/\gamma}}}{1 - \lambda} d\lambda$$

дает конечную глубину превращения после окончания цепной реакции

$\lambda = \Delta[A]/[A] = \gamma\Theta$ . В пределе при  $\gamma, \beta \rightarrow 0$  зависимость  $\lambda(\Delta)$  имеет вид ступеньки:  $\lambda = 0$ , если  $\Delta < \Delta_*$  и  $\lambda = 1$ , если  $\Delta > \Delta_*$ , где  $\Delta_* = = [\tau_4 \ln(1 + 1/\tau_4)]^{-1}$ .

Таким образом, поведение системы в этом предельном случае имеет критический характер. Критическое условие  $\Delta = \Delta_*$  разделяет два различных режима реакции: при  $\Delta < \Delta_*$  заметное превращение реагентов отсутствует, а при  $\Delta > \Delta_*$  происходит полное превращение реагентов. Для конечных значений  $\beta$  и  $\gamma$  «ступенька» сглаживается (см. [10]). Однако если  $\beta$  и  $\gamma$  не слишком велики, область существенного изменения конечной глубины превращения (от  $\lambda = 0$  до 1) по параметру  $\Delta$  будет узкой и в этом смысле опять можно говорить о критичности поведения системы. Как отмечалось, существование критического условия обусловлено конкуренцией теплового ускорения реакции вследствие роста длины цепи и ее замедления вследствие гибели активных центров. Если квадратичный обрыв мал по сравнению с линейным, то выражение для  $\Delta_*$  упрощается ( $\Delta_* = 1$ ) и совпадает с результатом, полученным в [10]. Критическое условие может быть достигнуто изменением начальных условий, в частности увеличением концентрации активных центров.

Рассмотрим процесс образования активных центров в результате лазерно-столкновительной накачки с последующей неравновесной диссоциацией. В настоящее время строга количественной теории неравновесной диссоциации еще нет. Существующие модели, использующие различные предположения, дают разные выражения для константы скорости диссоциации  $k_d$ , но сходятся в том, что основная температурная зависимость ее может быть выражена в виде  $\exp(-E_a/RT_V)$ , где  $T_V$  — температура колебательной моды, приводящей к диссоциации;  $E_a$  — энергия активации распада. Будем предполагать, что все моды находятся в равновесии, а константу  $k_d$  возьмем в простейшем виде [11]:  $k_d = = k_0 \exp(-E_a/RT_V)$ . Скорость диссоциации

$$-\frac{d[X]}{dt} = k_0 e^{-E_a/RT_V} [X] [M]. \quad (6)$$

Вследствие принятого соотношения характеристических времен (1) к моменту окончания лазерного импульса колебательная температура достигает значения  $T_V = T_V^0$  (поглощенная энергия  $E_V = E_V^0$ ). С диссоциацией конкурирует процесс колебательной релаксации, скорость которой

$$dE_V/dt = -E_V/\tau_{V-T}, \quad (7)$$

где  $E_V = SRT_V$ ;  $S$  — число колебательных мод в молекуле, находящихся в равновесии с накачиваемой модой. Из (6), (7) следует, что степень диссоциации после окончания  $V-T$ -релаксации составит

$$\alpha = \frac{\Delta[X]}{[X]} = [M] \int_0^{E_V^0} \frac{k_0 \tau_{V-T}}{E_V} e^{-SE_a/E_V} dE_V. \quad (8)$$

Учитывая, что в подынтегральном выражении (8) стоит быстро спадающая экспоненциальная функция ( $SE_a/E_V > 1$ ), приближенно получим

$$\alpha = \frac{k_0 [M] \tau_{V-T} e^{-SE_a/E_V^0}}{SE_a/E_V^0} \quad (9)$$

и, следовательно

$$\Delta = \frac{k_0 [M] \tau_{V-T} e^{-SE_a/E_V^0}}{SE_a/E_V^0} \gamma^{-1} \frac{[X]}{[A]}.$$

При этом величины, входящие в  $\nu, \gamma$  и зависящие от температуры, нужно

брать при значении температуры, получающейся в конце первой стадии (после окончания  $V-T$ -релаксации), т. е. при  $T_0 = T_n + E_V^0 [X]/c [M]$ .

При импульсном фотоллизе, а также других способах инициирования, при которых диссоциация осуществляется при одноступенчатом возбуждении молекулы в отталкивательное состояние, степень диссоциации (если она не слишком велика) пропорциональна поглощенной энергии. При лазерном инициировании в ИК-диапазоне степень диссоциации является сильно нелинейной функцией поглощенной энергии (см. (9)). Это приводит к усилению критичности поведения, рассматриваемой в зависимости от энергии (мощности) накачки, по сравнению, например, с импульсным фотоиницированием.

В принципе возможен иной путь лазерного инициирования. Активные центры могут быть образованы в ходе реакции колебательно возбужденных частиц  $X$  с молекулами реагентов. Рассмотрение в этом случае полностью аналогично проведенному выше, если предположить, что в реакцию вступают главным образом те возбужденные молекулы  $X$ , которые достигли некоторого граничного уровня  $V^*$  с энергией активации  $E_{V^*}$ . Тогда  $E_{V^*}$  является аналогом  $E_a$  в формуле (6) (вместо  $M$  нужно подставить концентрацию того реагента, в реакцию с которым вступают возбужденные молекулы  $X$ ).

В заключение отметим, что хотя проведенный анализ является модельным, он позволяет выделить три главных момента:

1) при импульсном инициировании (фото-, лазерном, радиационном и др.) цепных реакций, поведение их в зависимости от начальных условий — концентрации реагентов, давления, энергии инициирования и др. — носит критический характер. Реакция протекает либо с малым, либо с полным превращением реагентов за короткие времена, т. е. в режиме взрыва. Режим протекания реакции определяется значением параметра  $\Delta$ : при  $\Delta < \Delta_*$  осуществляется первый из них, при  $\Delta > \Delta_*$  — второй. Подобное протекание реакции ранее названо фототепловым взрывом [10];

2) в смысле критичности поведение цепных реакций при лазерном инициировании не имеет принципиальных отличий по сравнению с поведением при других видах импульсного инициирования. Специфические особенности процесса неравновесной диссоциации в поле излучения ИК-лазера приводят лишь к более сильной зависимости критического условия от энергии падающего излучения;

3) в отличие от механизмов колебательной неустойчивости, для критичности по механизму фототеплового взрыва не требуется пороговый характер зависимости поглощенной энергии от падающей. Напротив, рассмотренный механизм может «работать» в условиях просветления поглощающей среды, т. е. при уменьшении скорости поглощения с ростом падающей мощности.

В различных реальных условиях могут иметь место все возможные причины критичности поведения: тепловой взрыв, колебательные неустойчивости, механизм фототеплового взрыва. Выбор из них определяющего для конкретных условий возможен лишь путем сопоставления данных эксперимента с результатами расчета. Дать процедуру подобного расчета для механизма фототеплового взрыва — цель проведенного в настоящей работе общего анализа.

*Поступила в редакцию 3/III 1981*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Панфилов, А. К. Петров. — В кн.: Химия плазмы. Вып. 6. М.: Атомиздат, 1979.
2. Н. Г. Басов, Е. П. Маркин и др. Докл. АН СССР, 1971, 198, 15.
3. В. С. Летохов, В. А. Рябов, О. А. Туманов. ЖЭТФ, 1972, 63.
4. Н. Г. Басов, А. Н. Ораевский, А. В. Панкратов. Квантовая электроника, 1976, 3, 4.

5. В. В. Горлевский, А. Н. Ораевский и др. ХВЭ, 1976, 10, 5.
6. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин. Физика плазмы, 1975, 1, 4.
7. А. Н. Ораевский, А. А. Степанов, В. А. Щеглов. Квантовая электроника, 1974, 1, 7.
8. И. В. Новобранцев, А. Н. Старостин. Письма в ЖТФ, 1975, 1, 17.
9. Г. К. Васильев, В. В. Вижин и др. ХЭВ, 1975, 9, 2.
10. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6.
11. Н. М. Кузнецов.— В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973.

УДК 541.124+534.222

## О РАСЧЕТЕ РАВНОВЕСНЫХ ТЕЧЕНИЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАГИРУЮЩИХ ГАЗОВ

Ю. А. Николаев, П. А. Фомин  
(Новосибирск)

Под равновесными течениями химически реагирующих газов будем иметь в виду такие течения, в которых скорость установления химического равновесия намного превышает скорость изменения внешних параметров, т. е. реакцию можно считать мгновенной. В приближенных расчетах таких течений часто используют модель инертного газа с некоторым эффективным показателем адиабаты (например, [1, 2]).

Точность таких расчетов при температурах выше 2000 К весьма низка, в связи с чем в данной работе предлагается метод приближенного расчета, в котором в отличие от точной постановки задачи используется одно приближенное уравнение равновесия.

### Термодинамика химически равновесных газов

В дальнейшем будут использованы следующие обозначения:  $\rho$ ,  $u$ ,  $p$ ,  $T$  — плотность, скорость, давление и температура соответственно;  $\mu$  — молекулярная масса смеси в равновесном состоянии;  $U$ ,  $U_t$ ,  $U_x$  — полная внутренняя энергия на единицу массы, ее термодинамическая и химическая составляющие соответственно;  $E$  — средняя энергия диссоциации продуктов реакции;  $C_p$ ,  $C_v$  — равновесные теплоемкости при постоянных объеме и давлении;  $C_{v_f}$  — замороженная удельная теплоемкость при постоянном объеме;  $R$  — газовая постоянная;  $a$  — равновесная скорость звука;  $\mu_{\min}$ ,  $\mu_{\max}$  — молекулярные массы смеси в предельно диссоциированном и предельно рекомбинированном состояниях соответственно;  $\gamma_f$  — показатель замороженной адиабаты.

Уравнения химического равновесия позволяют представить состав смеси и ее среднюю молекулярную массу как функции температуры и плотности

$$\mu = \mu(\rho, T). \quad (1)$$

Полную внутреннюю энергию на единицу массы газа можно считать функцией температуры и молекулярной массы

$$U = U(T, \mu), \quad (2)$$

тогда из первого начала термодинамики следует

$$C_v = \partial U / \partial T \Big|_{\rho} = \partial U / \partial T + \partial U / \partial \mu \cdot \partial \mu / \partial T.$$

Учитывая уравнение состояния идеального газа  $p/\rho = RT/\mu$ , получим

$$C_p = \frac{\partial \left( U + \frac{p}{\rho} \right)}{\partial T} \Big|_p = C_v + \frac{R}{\mu} + \frac{\rho}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} \cdot \frac{\frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} - 1}{1 - \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho}} + \frac{R}{\mu} \cdot \frac{\frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho} - \frac{T}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T}}{1 - \frac{\rho}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial \rho}}.$$