

ской кинетике. Существенный момент при рассмотрении — адиабатичность протекания реакции, что в конечном итоге приводит к требованию, чтобы характеристические времена фотоимпульса и процесса обрыва цепи были короче характеристического времени теплоотвода τ_t , т. е.

$$\tau_t \gg 1, \quad \tau_t \gg \delta^{-1}.$$

Существование критического условия обусловлено конкуренцией теплового ускорения реакции и замедления ее вследствие гибели активных центров. Представление о масштабе влияния теплового ускорения дают следующие оценки.

Глубина превращения реагентов без учета теплового ускорения реакции при $\Delta = \Delta_{кр}$ составляет $\lambda = \gamma \Delta_{кр} \sim \gamma \ll 1$. В то же время при учете теплового ускорения практически $\lambda = 1$ (если, например, $\gamma^{-1} = 20 \div 100$ λ увеличивается в $20 \div 100$ раз).

Кинетическое поведение рассмотренной достаточно общей модельной системы полностью описывается параметрами Δ , δ , φ . Следовательно, экспериментально исследуя структуру этих параметров (зависимость от концентраций компонентов смеси, давления, энергии иницирования и т. д.), в принципе можно установить механизм химической реакции в широком температурном интервале как в квазиизотермических, так и во взрывных условиях. Если же механизм реакции известен, то развитые представления могут быть применены к определению констант скоростей процессов продолжения, обрыва и разветвления цепи, поскольку они входят в параметры Δ , δ , φ . Для этой цели можно пользоваться формулами (11) — (18). Такой подход был использован [3, 6] для исследования процессов обрыва цепи в фотоиницируемой реакции $F_2 + D_2 (H_2)$, ингибированной O_2 .

Протекание химической реакции в результате импульсного фотоиницирования в условиях прогрессивного самоускорения, обусловленного накоплением в системе тепла (или активных центров), представляется оправданным назвать фототепловым взрывом.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
5/VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. В. Норриш. — В сб.: Химическая кинетика и цепные реакции. М., «Наука», 1966.
2. Тезисы докладов на 2-м Всесоюзном совещании по фотохимии. Сухуми, 1—4 окт. 1974 г. М., 1974.
3. Г. К. Васильев, В. В. Вижини и др. ХВЭ, 1975, 9, 2, 154.
4. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Кинетика и катализ, 1975, 16, 2, 320.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНОГО РЕЖИМА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, Ю. К. Мукосеев

Одна из основных особенностей процессов, протекающих с автоускорением за счет внутренней энергии системы, — наличие критических условий. Подробно исследованы критические условия для цепных

реакций и для теплового взрыва [1, 2] и меньше для энергетических цепных процессов. Это объясняется недостаточностью сведений, полученных до последнего времени, о процессах обмена колебательной энергией. Обзор основных результатов в области исследования энергетических цепных реакций проведен в [1, 3, 4].

В данной работе изложены экспериментальные и теоретические результаты исследования критических явлений для реакций, протекающих в неравновесном режиме с энергетической обратной связью.

Эксперименты выполнены на ударной трубе в падающих и отраженных волнах. В качестве газов-разбавителей использовались аргон, азот и гелий. Содержание реагирующего компонента варьировалось от 1 до 10%. Диапазон температур 1000—2200 К, давлений 1—5 атм. Установка и методики измерений подробно описаны в [5, 6].

В данной работе использовалась многоканальная регистрация для измерения следующих величин, меняющихся в ходе реакции:

1) относительной заселенности отдельных колебательных уровней многоатомных молекул по излучению в ИК-диапазоне или по поглощению в электронно-колебательном спектре;

2) колебательной температуры T_v отдельных групп колебательных уровней многоатомных молекул;

3) температуры термализованных степеней свободы T , которую в дальнейшем будем называть газовой температурой;

4) теплоты реакции Q , выделяющейся в термализованные степени свободы; для измерения Q применялась методика, описанная в [6].

Рассмотрим кратко метод нахождения колебательной температуры на основе одновременных измерений распределения поглощательной способности молекул в двух спектральных интервалах электронно-колебательно-вращательного спектра. Отношение оптических плотностей для длин волн λ_1 и λ_2 можно записать в виде

$$D_1/D_2 = A_1/A_2 \cdot \exp(-\Delta E/RT_v^{1,2}), \quad (1)$$

где A_1/A_2 — отношение коэффициентов, определяющих заселенность и вероятность оптических переходов с соответствующих групп колебательных уровней; ΔE — разность энергий тех же уровней; $T_v^{1,2}$ — колебательная температура уровней. Для исключения из (1) отношения A_1/A_2 проще всего воспользоваться измеряемым отношением оптических плотностей во фронте волны в равновесных условиях при T_0

$$D_1^0/D_2^0 = A_1/A_2 \cdot \exp(-\Delta E/RT_0), \quad (2)$$

тогда из (1) с помощью (2) получаем формулу

$$T_v^{1,2} = \left\{ 1/T_0 - R/\Delta E \cdot \ln \frac{D_1/D_2}{D_1^0/D_2^0} \right\}^{-1}. \quad (3)$$

Рассмотрим основные экспериментальные данные, указывающие на существование критических значений «внешних» параметров: T — температура, p — давление, x — содержание активной реагирующей компоненты в смеси. Неравновесный режим реализуется только в том случае, если эти параметры удовлетворяют неравенствам

$$T_n^* < T < T_v^*; \quad p_n^* < p < p_v^*; \quad x > x^*,$$

где n и v — нижний и верхний пределы соответственно. Наиболее подробно в работе исследована температурная граница неравновесного

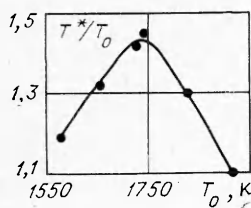


Рис. 1. Зависимость T^*/T_0 от T_0 для смеси $N_2O:CO:Ar = (4:1:36)$.

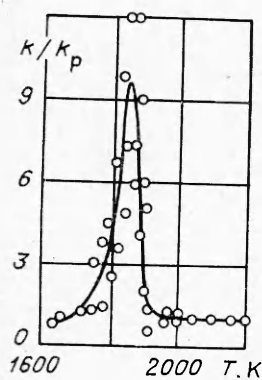


Рис. 2. Зависимость k/k_p от T для смеси $N_2O:CO:Ar = (1:10:30)$.

режима реакции, поэтому изложенные ниже результаты относятся в основном к температурным границам T_n^* и T_v^* . Экспериментально установлено, что в зоне неравновесности:

1) колебательная температура некоторых типов колебаний (T_v) существенно превышает газовую температуру T , т. е. $T_v/T > 1$ (рис. 1).

2) отношение наблюдаемой константы скорости к ее равновесному значению k_p значительно больше 1 (рис. 2). Аналогичная картина имеет место и при распаде HN_3 ;

3) $Q/Q_p < 1$ (Q_p — равновесная теплота реакции). Более подробно величина Q в неравновесном режиме исследована в [6].

Существование критической температуры и критической парциальной концентрации можно проиллюстрировать на примере наблюдаемых констант скорости в смесях с различным процентным содержанием HN_3 (рис. 3). Для смеси (2) парциальная концентрация HN_3 ниже критической x^* , поэтому наблюдаемая энергия активации E_n близка к «нормальной». Для смеси (1) $x > x^*$, поэтому $k^1 > k^2$ и $E_n^1 > E_n^2$. Пересечение прямых для смесей (1) и (2) происходит при $T = 1100 K$, что указывает на существование критической температурной границы. Иное поведение константы скорости в смеси $HN_3:Ar$ объясняется тем, что в этом случае T_n^* значительно меньше, чем для смеси $HN_3:N_2$, а измерения проведены в зоне развитой неравновесности.

Для теоретического анализа критических условий неравновесного режима реакции удобно (как и в [5, 8]) моделировать реагирующую систему набором гармонических осцилляторов, одна часть которых принадлежит многоатомным молекулам, а другая — двухатомным молекулам (например, молекулам N_2 , образующимся при распаде HN_3 , N_2O или в реакции $N_2O + CO$).

Схема колебательных уровней, примененная для анализа исследованных систем, показана на рис. 4. Осцилляторы многоатомных молекул разбиваются на две группы, одна из которых (B) эффективно связана $V-V$ -обменом с возбужденными продуктами реакции (A), а другая группа низкочастотных осцилляторов (C) вследствие быстрых $V-T$ -переходов обычно имеет температуру, близкую к T . Как и в [5, 8], предполагается, что $V-V$ -обмен внутри каждой группы осцилляторов происходит достаточно быстро, что позволяет использовать колебательную температуру для каждой группы уровней.

Запишем систему релаксационных уравнений для трех групп осцилляторов A, B, C в одноквантовом приближении с уче-

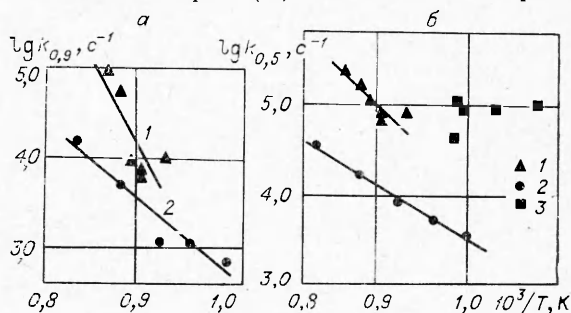
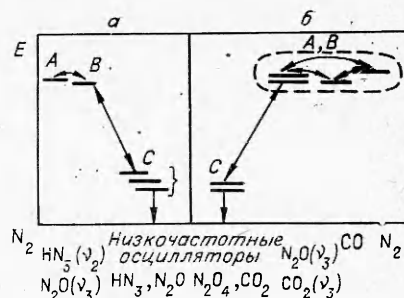


Рис. 3. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости распада HN_3 на ранних $\alpha=0,9$ (а) и поздних $\alpha=0,5$ (б) стадиях.

1 — $HN_3:N_2 = (1:19)$; 2 — $HN_3:N_2 = (1:34)$; 3 — $HN_3:Ar = (1:19)$.

Рис. 4. Энергетическая диаграмма уровней ансамбля осцилляторов для смесей газов.
а) $\text{HN}_3\text{--N}_2$, $\text{N}_2\text{O--N}_2$; б) $\text{N}_2\text{O--CO--CO}_2\text{--N}_2$.



том химического источника колебательной энергии в виде возбужденных продуктов реакции A и потерь колебательной энергии в актах диссоциации

$$\frac{d\varepsilon_A}{dt} = \frac{\varepsilon_A^0 - \varepsilon_A}{\tau_{VT}^A} + \frac{1}{\tau_{VV}^{AB}} \left[\varepsilon_B (\varepsilon_A + 1) - \varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) \exp \left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T} \right) \right] + \frac{1}{\tau_{VV}^{AC}} \left[\varepsilon_C (\varepsilon_A + 1) - \varepsilon_A (\varepsilon_C + 1) \exp \left(\frac{\theta_A - \theta_C}{T} \right) \right] + (\varepsilon_x - \varepsilon_A) \frac{dN_A}{N_A dt}, \quad (4)$$

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = \frac{\varepsilon_B^0 - \varepsilon_B}{\tau_{VT}^B} + \frac{1}{\tau_{VV}^{BA}} \left[\varepsilon_A (\varepsilon_B + 1) - \varepsilon_B (\varepsilon_A + 1) \exp \left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T} \right) \right] + \frac{1}{\tau_{VV}^{BC}} \left[\varepsilon_C (\varepsilon_B + 1) - \varepsilon_B (\varepsilon_C + 1) \exp \left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T} \right) \right] - (D_B - \varepsilon_B) \frac{dN_B}{N_B dt}, \quad (5)$$

$$\frac{d\varepsilon_C}{dt} = \frac{\varepsilon_C^0 - \varepsilon_C}{\tau_{VT}^C} - \frac{1}{\tau_{VV}^{CA}} \left[\varepsilon_C (\varepsilon_A + 1) - \varepsilon_A (\varepsilon_C + 1) \exp \left(\frac{\theta_A - \theta_C}{T} \right) \right] - \frac{1}{\tau_{VV}^{CB}} \left[\varepsilon_C (\varepsilon_B + 1) - \varepsilon_B (\varepsilon_C + 1) \exp \left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T} \right) \right] - (D_C - \varepsilon_C) \frac{dN_C}{N_C dt}, \quad (6)$$

где ε_A , ε_B , ε_C — среднее число колебательных квантов, приходящихся на один осциллятор A , B или C соответственно ($\varepsilon_i = 1/(e^{\theta_i/T} - 1)$); T_i — колебательная температура осцилляторов A , B , C ; θ_i — характеристическая температура соответствующего осциллятора ($i=A, B$ или C); τ_{VT}^i — время колебательно-поступательной релаксации соответствующего осциллятора; τ_{VV}^{ij} — время колебательно-колебательного обмена между осцилляторами;

$$\tau_{VV}^{AB} = \tau_{VV}^{BA} \cdot \frac{N_A}{N_B}; \quad \tau_{VV}^{BC} = \tau_{VV}^{CB} \cdot \frac{N_B}{N_C}; \quad \tau_{VV}^{AC} = \tau_{VV}^{CA} \cdot \frac{N_A}{N_C};$$

N_A , N_B , N_C — концентрации осцилляторов A , B и C соответственно; ε_x — среднее число колебательных квантов осциллятора A , образующихся в элементарном экзотермическом акте (конкретные элементарные стадии, относящиеся к исследуемым системам, подробно рассмотрены в [6]); D_B и D_C — среднее число колебательных квантов, расходуемых в актах диссоциации.

Существенное значение для анализа имеет корректное представление константы скорости распада в неравновесных условиях. Обобщая результаты работ [9, 10], запишем для данного случая константу в виде

$$k = k_p \cdot \exp[n^* \theta_B (1/T - 1/T_B)], \quad (7)$$

где n^* — номер колебательного уровня осциллятора B , начиная с которого распределение по колебательным уровням близко к больцмановскому с температурой T . При использовании выражения (7) следует

полагать, что температура низкочастотных осцилляторов C близка к газовой.

Представляет интерес проанализировать систему (4)–(6) в двух предельных случаях: на ранних стадиях развития неравновесности и в квазистационарном режиме.

Для рассмотрения первого случая можно ограничиться анализом в линейном приближении. Предполагая отклонения от равновесия малыми и учитывая, что для не слишком высоких температур $\epsilon_i \ll 1$, получим из (7)

$$k \cong k_p \cdot [1 + n^* \exp(\theta_B/T)(\epsilon_B - \epsilon_B^0)].$$

Члены уравнения (4)–(6), описывающие источник и сток колебательной энергии, связаны с k соотношениями

$$\begin{aligned} 1/N_B \cdot dN_B/dt &= 1/N_C \cdot dN_C/dt = k; \\ 1/N_A \cdot dN_A/dt &= k \cdot N_B/N_A = k \cdot \gamma; \\ \gamma &= N_B/N_A = N_B^0/N_A \cdot \alpha; \quad \alpha = N_B/N_B^0. \end{aligned}$$

В принятых допущениях система уравнений (4)–(6) сводится к системе линейных неоднородных уравнений с постоянными коэффициентами. Полагая, что для низкочастотных осцилляторов C выполняется условие квазистационарности (т. е. $d\epsilon_C/dt = 0$), можно, линеаризовав (6), получить связь между ϵ_A и ϵ_B через ϵ_C . При таком упрощении, вытекающем из анализа времен релаксации, система (4)–(6) сводится к уравнениям

$$\begin{aligned} d\epsilon_A/dt &= b_{AA} \cdot \epsilon_A + b_{AB} \cdot \epsilon_B + b_A, \\ d\epsilon_B/dt &= b_{BA} \cdot \epsilon_A + b_{BB} \cdot \epsilon_B + b_B, \end{aligned} \quad (8)$$

где

$$\begin{aligned} b_{AA} &= (a_{AA} - a_{AC}a_{CA}/a_{CC}); \quad b_{AB} = (a_{AB} - a_{AC}a_{CB}/a_{CC}); \\ b_{BA} &= [a_{BA} - (a_{BC}a_{CA}/a_{CC})]; \quad b_{BB} = (a_{BB} - a_{BC}a_{CB}/a_{CC}); \\ b_A &= (a_A - a_{AC}a_C/a_{CC}); \quad b_B = (a_B - a_{BC}a_C/a_{CC}); \\ a_{AA} &= \gamma k_p (D_B - 1) - \frac{1}{\tau_{VV}^{AB}} \cdot \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_B}{T}\right) - \frac{1}{\tau_{VV}^{AC}} \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_C}{T}\right) - \frac{1}{\tau_{VT}^A}; \\ a_{AB} &= \frac{1}{\tau_{VV}^{AB}} + \epsilon_x D_B \gamma k_p \exp\left(\frac{\theta_B}{T}\right); \quad a_A = \frac{\epsilon_A^0}{\tau_{VT}^A} - \epsilon_x \gamma k_p (D_B - 1); \\ a_{AC} &= \frac{1}{\tau_{VV}^{AC}}; \quad a_{BA} = \frac{1}{\tau_{VV}^{AB}} \frac{N_A}{N_B}; \quad a_B = \frac{\epsilon_B^0}{\tau_{VT}^B} + D_B (D_B - 1) k_p; \\ a_{BB} &= -\left\{ \frac{1}{\tau_{VV}^{AB}} \frac{N_A}{N_B} + \frac{1}{\tau_{VV}^{BC}} \exp\left(\frac{\theta_B - \theta_C}{T}\right) + \left(D_B^2 \exp\left(\frac{\theta_B}{T}\right) - 1\right) k_p + \frac{1}{\tau_{VT}^B} \right\}; \\ a_{CC} &= -\left\{ \frac{1}{\tau_{VT}^C} + \frac{1}{\tau_{VV}^{AC}} \frac{N_A}{N_C} + \frac{1}{\tau_{VV}^{BC}} \frac{N_B}{N_C} + (D_B - 1) k_p \right\}; \quad a_{BC} = \frac{1}{\tau_{VV}^{BC}}; \\ a_{CB} &= \frac{1}{\tau_{VV}^{BC}} \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_C}{T}\right) - D_B^2 k_p \exp\left(\frac{\theta_B}{T}\right); \\ a_{CA} &= \frac{1}{\tau_{VV}^{AC}} \frac{N_A}{N_C} \exp\left(\frac{\theta_A - \theta_C}{T}\right); \quad a_C = \frac{\epsilon_C^0}{\tau_{VT}^C} + D_B (D_B - 1) k_p. \end{aligned} \quad (9)$$

Общее решение системы уравнений (8)–(9) записывается в виде

$$\varepsilon_i = c_1^i \cdot e^{\lambda_1 t} + c_2^i \cdot e^{\lambda_2 t} + c_3^i,$$

где λ и λ_2 — корни характеристического уравнения системы (8)–(9)

$$\lambda_{1,2} = \frac{b_{AA} + b_{BB}}{2} \pm \sqrt{\frac{(b_{AA} + b_{BB})^2}{4} - (b_{AB}b_{BA} - b_{AA}b_{BB})}.$$

Критическое условие перехода на экспоненциальное нарастание колебательной энергии в системе реализуется в том случае, если один из корней характеристического уравнения положителен. Анализ коэффициентов (9) показал, что $(b_{AA} + b_{BB}) < 0$ при любых температурах, поэтому один из корней будет положителен при условии $(b_{AB}b_{BA} - b_{AA}b_{BB}) > 0$. Коэффициенты b_{ij} и b_i зависят от поступательной температуры, вероятностей $V-V$ - и $V-T$ -обмена и от параметров, характеризующих мощность источника и стока колебательной энергии. Этими же величинами и определяется положение критической температурной границы T^* неравновесного режима. Для вычисления T^* использовались значения вероятностей $V-V$ - и $V-T$ -процессов, рассчитанные в [5]. Положив $\varepsilon_x = 7$, $n^* = 5$, для исследуемых смесей 1— $\text{HN}_3:\text{N}_2 = (1:19)$ и 2— $\text{HN}_3:\text{Ag} = (1:19)$ получены значения T^* , соответствующие изменению знака λ : $T_{(1)}^* = 1100$ К; $T_{(2)}^* = 800$ К. Рассчитанная величина T^* для смеси $\text{HN}_3:\text{N}_2$ совпадает с найденной экспериментально. В опытах со смесями $\text{HN}_3:\text{Ag}$ начальная температура была выше критической, поэтому не наблюдалось перехода от равновесного к неравновесному режиму. Полученные константы скорости распада HN_3 в Ag при расхождении 50% HN_3 практически не зависят от температуры (рис. 3, б).

Рассмотрим результаты решения для квазистационарной стадии реакции. Приняв $d\varepsilon_A/dt = d\varepsilon_B/dt = d\varepsilon_C/dt = 0$, а также полагая, что температура низкочастотных осцилляторов C равна газовой, т. е. $\varepsilon_C \approx \varepsilon_C^0$, получим из (4)–(6) систему двух трансцендентных алгебраических уравнений. Эта система решалась на ЭВМ градиентным методом, дополненным методом «оврагов» [11]. В процессе счета варьировались параметры ε_x и n^* ($\varepsilon_x = 4 \div 10$, $n^* = 3 \div 6$). Результаты расчета температурной зависимости k/k_p для смеси $\text{HN}_3:\text{N}_2$ показаны на рис. 5.

Из решения для квазистационарной стадии распада видно, что независимо от величин ε_x и n^* неравновесный режим протекания реакции в смеси $\text{HN}_3:\text{N}_2$ возникает при $T^* \approx 1100$ К. Это хорошо согласуется с результатом линейного анализа и с экспериментом. Неравновесный режим осуществляется при 1100–1300 К, причем k сильно зависит от температуры и степени превращения α . Величины k , ε_A и ε_B сильно зависят от значений ε_x и n^* . При их увеличении неравновесные явления возникают на более ранних стадиях реакции. Сложный «резонансный» характер зависимости k/k_p объясняется действием конкурирующих факторов — накачки исходных молекул и процессов потери колебательной энергии в актах релаксации и диссоциации. Неравновесность развивается не при выполнении соотношения $\tau_x/\tau_p \approx 1$, которое можно было бы ожидать на основании простейших соображений (τ_x и τ_p — характерные времена химической реакции и релаксации «активных» мод колебаний, в данном случае $\tau_p \sim \tau_{VV}^{BC}$), а при гораздо более

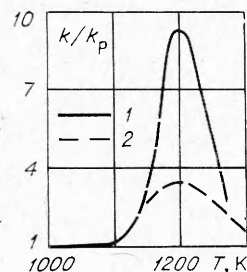


Рис. 5. Расчетная зависимость k/k_p от температуры для смеси $\text{HN}_3:\text{N}_2 = (1:19)$.
1— $\varepsilon_x=10$, $n^*=5$; 2— $\varepsilon_x=7$, $n^*=6$.

мягком (для химической реакции) условии отношение $\tau_x/\tau_p \approx 10^3$.

Причина столь большого различия связана с необходимостью сравнивать скорости изменения запаса колебательной энергии в химических и релаксационных процессах. Различие возникает, во-первых, из-за того, что обычно релаксация осуществляется посредством одно-квантовых переходов, а в реакциях образуются колебательно-возбужденные молекулы с числом квантов $\epsilon_x > 1$. Во-вторых, скорость релаксации линейно связана с величиной отклонения от равновесия $(\epsilon_i - \epsilon_i^0)$, а скорость реакции имеет более сильную экспоненциальную зависимость. Впервые этот вопрос был рассмотрен в [9], где объяснено наличие температурной границы отклонения от равновесного распада двух- и многоатомных молекул, протекающего с поглощением тепла. В этом случае неравновесность приводит к «замедлению» реакции и понижению колебательной температуры ($k/k_p < 1$ и $T_1/T < 1$).

Существование верхней температурной границы неравновесного режима объясняется соотношением скоростей V — V -обмена и распада. При выполнении неравенства $\tau_{VV}^{AB}/\tau_x \gg 1$ возбужденные частицы не успевают осуществлять обратную связь и ускорять распад, и реакция протекает практически равновесно. Верхняя температурная граница, вообще говоря, может быть также обусловлена тем, что с ростом температуры τ_{VV} и τ_{VT} сближаются по величине, поскольку последние имеют более крутую температурную зависимость. Ширина зоны неравновесности зависит, в частности, от того, насколько велика разница между τ_{VV}^{AB} и τ_{VV}^{BC} .

В [5, 8] отмечалось, что критическое условие перехода на неравновесный режим реакции с энергетическим автоускорением можно представить в виде

$$\tau_x/\tau_p = \text{const.} \quad (10)$$

Из линейного анализа, изложенного выше для величины τ_x/τ_p в (10), получается соотношение

$$\tau_x/\tau_p \cong \frac{(\epsilon_x - D) n^*}{\epsilon_B^0 \exp\left(\frac{\epsilon_B - \epsilon_C}{T}\right) \cdot (1 + \epsilon_C^0)}. \quad (11)$$

Если для описания распада с энергетическим автоускорением использовать математический аппарат теории теплового взрыва, критическое условие определяется уравнением

$$\tau_x/\tau_p \cong (\epsilon_x - D) n^*/\epsilon_0^B \cdot e. \quad (12)$$

В рассматриваемом случае отличие в величинах τ_x/τ_p , вычисленных по уравнениям (11) и (12), оказывается малосущественным и $\tau_x/\tau_p \approx 10^3$. С помощью (11) можно определить критические значения «внешних» параметров — T^* , p^* и x^* . Зависимость τ_p от плотности и парциальной концентрации распадающихся молекул x линейна (рис. 6), а, как показано в [12], экспериментально определенная зависимость τ_x^{-1} от плотности является функцией степени неравновесности.

Представив величину τ_x^{-1} в виде

$$\tau_x^{-1} \cong h_{\text{набл}} \sim \rho^{(a+b)} (x)^a (1-x)^b,$$

получим, что суммарный показатель степени $(a+b) > 2$ при умеренных значениях плотностей и $(a+b) < 2$ при повышении плотности (рис. 6, а). В итоге (рис. 6, а) реализуется два критических значения плотности

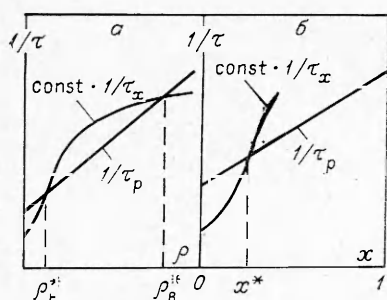


Рис. 6. Зависимость характерных времен химической реакции (τ_x) и релаксации (τ_p) от плотности (а) и от мольной концентрации исходного реагента (б).

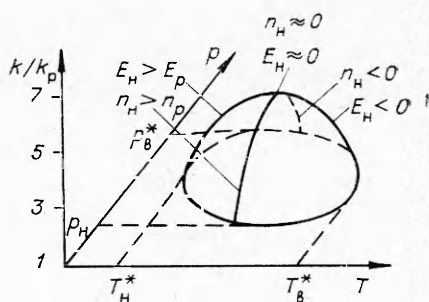


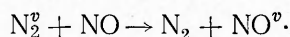
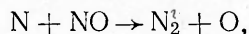
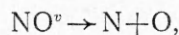
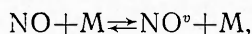
Рис. 7. Схематическая диаграмма изменения кинетических параметров реакции k , E , n в ходе неравновесного экзотермического процесса (E_p , n_p — равновесные значения энергии активации и порядка реакции по давлению соответственно).

ρ_H^* и ρ_B^* (а соответственно и давления), для которых выполняется критическое условие (10). Наличие критической парциальной концентрации x^* при фиксированном значении плотности объясняется аналогично.

Схематично зависимость отношения k/k_p от давления и температуры при выполнении условия $x > x^*$ показаны на рис. 7, где максимальные значения неравновесности расположены на участке плоскости p — T , ограниченном критическими значениями p^* и T^* . Сечение поверхности k/k_p плоскостями с фиксированными значениями p и T позволяет проиллюстрировать зависимость k/k_p от этих величин.

Закономерности, связанные с появлением критических условий для неравновесного режима реакций, имеют общий характер и проявляются на ряде реагирующих систем, рассмотренных в [13]. Эти закономерности присущи не только экзотермическим реакциям, которые исследованы в данной работе, но и эндотермическим процессам. Необходимо, чтобы вслед за первичным актом протекали экзотермические стадии с образованием сверхравновесно возбужденных продуктов, которые могут осуществлять обратную связь посредством V — V -обмена с исходными реагентами. Так, в работе [8] высказана и подтверждена экспериментально возможность наблюдения неравновесных эффектов при эндотермическом распаде NO_2 . При изучении распада BrCN [14] для объяснения результатов измерений также используется идея энергетических цепей с V — V -обменом между C_2N_2^v и BrCN .

Для хорошо изученной реакции распада NO оказалось необходимым принимать во внимание энергетические цепи:



В [15, 16] широко привлекаются для интерпретации экспериментальных данных по кинетике молекулярных обменных реакций типа $\text{D}_2 + \text{C}_2\text{N}_2$ и $\text{H}_2 + \text{C}_2\text{N}_2$ цепные механизмы с участием колебательно-возбужденных продуктов.

Общность исследованных в данной работе закономерностей заключается в том, что они могут быть характерны не только для неравно-

весных условий, возникающих в ходе реакции, но и для неравновесности, создаваемой посторонними источниками, например при лазерной накачке или электронном ударе. Если критическое значение τ_x/τ_p достигается с помощью селективной лазерной накачки активного типа колебания, то дальнейший ход процесса будет во многом определяться не источником, а кинетическими особенностями неравновесной реакции.

Поскольку разогрев активной моды колебаний зависит от мощности накачки J , то вместо критических значений p^* и T^* , имеющих место для реакций с термическим инициированием, будут существовать критические значения J^* и p^* (при неизменном значении x , превышающем x^*).

При исследовании процессов с предполагаемым влиянием возбужденных частиц часто в качестве решающих экспериментов рассматривают опыты с малыми добавками газа (чаще многоатомного), являющегося «тушителем» возбуждения. С точки зрения результатов данной работы такие эксперименты не всегда однозначны. Добавки могут смещать критические значения параметров, и неравновесный режим исчезает лишь в том случае, если оба критических параметра совпадают. Возможно также и расширение зоны неравновесности при введении добавок, например, за счет увеличения скорости V — V -обмена между возбужденными продуктами и исходными молекулами, если одна из колебательных частот добавки является промежуточной между частотами A и B (см. рис. 4), а также если добавка уменьшает величину τ_x . Поэтому в опытах с добавками «тушителей» можно получить более обширную информацию, если исследовать зависимость скорости реакции от концентрации добавки в широком диапазоне. При достаточно больших концентрациях последней неравновесность будет подавлена.

ИХФ АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
17/XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., «Наука», 1967.
3. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ. 1965, **6**, 3.
4. А. Е. Шилов.— В сб.: Химическая кинетика и цепные реакции. «Наука», 1966, с. 229.
5. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 549.
6. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1974, **10**, 5, 623.
7. Е. В. Можухин. Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1974.
8. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Можухин. ФГВ, 1973, **9**, 3, 339.
9. Н. М. Кузнецов. Теоретическая и экспериментальная химия, 1971, **7**, 22.
10. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов, Л. А. Шелепин. Препринт. ФИАН, № 19, 1971.
11. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. М., 1969, «Наука».
12. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Можухин. Докл. АН СССР, 1973, **210**, 1127.
13. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Докл. АН СССР, 1972, **202**, 1121.
14. P. J. Kayes, B. P. Levitt. Traus, Far. Soc., 1973, **69**, 1415.
15. J. M. Grubbacher, R. D. Kern. J. Chem. Phys., 1973, **77**, 1329.
16. J. M. Grubbacher, R. D. Kern. J. Chem. Phys., 1972, **76**, 285.
17. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, **164**, 1097.