

СТИМУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В СМЕСИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ
ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ПОСТУПАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Э. М. Белезов, В. А. Исаков,
Е. П. Маркин, В. И. Романенко

УДК 621.378.9:539.01.043

Показана возможность стимулирования химической реакции в смеси молекулярных газов с близкими частотами колебательных квантов при охлаждении поступательных и вращательных степеней свободы молекул. Считается, что до охлаждения колебательная энергия молекулы много меньше энергии активации, и реакция практически не протекает.

I. Мы рассматриваем химические реакции, которые могут протекать в смеси газов колебательно-возбужденных молекул, инициируемые охлаждением вращательных и поступательных степеней свободы. Для определенности будем считать, что газ состоит из молекул двух сортов, которые имеют колебательные температуры $T_1(0)$ и $T_2(0)$, недостаточные до охлаждения для эффективного связывания молекул в реакции с другими реагентами смеси.

При уменьшении поступательной и вращательной температуры T_0 газа процессы колебательно-колебательного ($\nu\nu$) обмена приводят к перераспределению колебательной энергии между молекулами разных сортов, причем энергия будет перетекать от молекул с большим колебательным квантом (для определенности $h\nu_1$) к молекулам с квантом $h\nu_2$. Эффективность этого процесса резко возрастает со степенью охлаждения газа $/I/$. Отметим также, что если концентрация N_1 молекул I-го сорта намного превышает концентрацию N_2 молекул 2-го сорта, разрыв их колебательных температур T_1 становится особенно значительным - в данном случае молекулы сорта I представляют практически неограниченный резервуар колебательной энергии для молекул сорта 2. Таким образом, при понижении поступательно-вращательной температуры T_0 , колебательная температура

T_2 существенно превысит ее начальное значение, и, несмотря на малый общий запас колебательной энергии в газе, молекулы с меньшим колебательным квантом будут эффективно вступать в химическую реакцию.

2. Приведем выражение для величины колебательной температуры T_2 , которую можно достигнуть при охлаждении поступательных и вращательных степеней свободы молекул. Будем считать (это не принципиально), что в начальный момент газовая смесь равномерно разогрета до температуры θ , а затем "мгновенно" (в масштабе времени νT -релаксации) поступательно-вращательная температура понижена с θ до T_0 . В ходе $\nu\nu$ -релаксации между колебательными температурами молекул разного сорта устанавливается соотношение (см., например /2/)

$$\nu_1/T_1 - \nu_2/T_2 = (\nu_1 - \nu_2)/T, \quad (I)$$

где T - поступательно-вращательная температура газа после завершения $\nu\nu$ -обмена. Температуру T можно определить из закона сохранения энергии, учитывая, что при передаче колебательного кванта от молекулы сорта 1 к молекуле сорта 2 в поступательные и вращательные степени свободы переходит энергия $h\nu_1 - h\nu_2$. Обозначая через α теплоемкость вращательно-поступательных степеней свободы газа, отнесенную к одной молекуле сорта 1, имеем

$$T = T_0 + (\nu_1 - \nu_2)(\theta - T_1)/\nu_1\alpha. \quad (2)$$

Наконец, еще одно соотношение, необходимое для однозначного определения температур T_1 , T_2 и T , получается с учетом того факта, что в ходе $\nu\nu$ -обмена число колебательных квантов в системе сохраняется:

$$N_1(\theta - T_1)/\nu_1 = N_2(T_2 - \theta)/\nu_2 \quad (3)$$

В интересующем нас случае, когда относительная концентрация молекул сорта 2 мала ($N_2/N_1 \ll 1$) и степень охлаждения поступательно-вращательных степеней свободы молекул такова, что выполнено условие $\theta/T_0 > \nu_2/(\nu_1 - \nu_2)$, из (I-3) нетрудно получить

$$(T_2 - \theta)/\theta = \frac{N_1\alpha(\theta/T_0 - \nu_2/(\nu_1 - \nu_2))}{N_2(1 + \alpha)\theta/T_0}. \quad (4)$$

Приведем конкретный пример. Пусть газовая смесь состоит из двухатомных молекул. Обозначим их символами $нн$ и $нд$, и будем для определенности считать, что концентрация N_1 молекул $нн$ много больше концентрации N_2 молекул $нд$. Положим, например, $N_2/N_1 \approx 4 \cdot 10^{-4}$. Предположим, кроме того, дефект колебательных квантов молекул таким, что $(\nu_1 - \nu_2)/\nu_2 \approx 0,15$. При $\theta/T_0 \approx 2\nu_2/(\nu_1 - \nu_2)$, считая $\varkappa/(1 + \varkappa) = 5/7$, из (4) получаем

$$(T_2 - \theta)/\theta \approx 10^3. \quad (5)$$

Таким образом, при начальной температуре смеси 300°C и охлаждении ее до температуры жидкого азота конечная колебательная температура молекул $нд$ превысит 500000°C ; колебательная температура молекул $нн$ при этом изменится незначительно. Очевидно молекулы $нд$ будут эффективно вступать в химические реакции.

3. В заключение отметим, что в случае $N_1/N_2 \ll 1$, когда молекулы с большим колебательным квантом $h\nu_1$ составляют малую долю в смеси с молекулами сорта 2, естественно ожидать эффективного "охлаждения" колебаний молекул сорта I при практически неизменной колебательной температуре молекул сорта 2.

Поступила в редакцию
4 февраля 1976 г.

Л и т е р а т у р а

1. Э. М. Беленов, Е. П. Маркин, А. Н. Ораевский, В. И. Романенко. Письма в ЖЭТФ, 18, 196 (1973).
2. С. Е. Treanor, J. W. Rich, R. G. Rehm. J. Chem. Phys., 48, 1798 (1968).