

**КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ
ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
I. МАЛАЯ ПРИМЕСЬ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
В ОДНОАТОМНОМ ИНЕРТНОМ ГАЗЕ**

А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко
(Москва)

Современный этап в развитии химической кинетики характеризуется повышенным интересом к детальному изучению механизма химических реакций, который включает два различных аспекта — динамический и статистический. Динамическая характеристика химической реакции состоит в выяснении отдельных элементарных актов, приводящих к реакции. Целью статистического подхода является определение частоты таких элементарных актов. Первый аспект требует рассмотрения квантовомеханической задачи о столкновениях с вычислением сечений (вероятностей) различных неупругих столкновений, имеющих отношение к реакции. Вторым аспектом на первый план выдвигает решение газокинетических уравнений Больцмановского типа, определяющих неравновесную функцию распределения для молекулярных состояний, участвующих в реакции.

В настоящее время эти аспекты подробно изучены только для простейших химических реакций. Одной из таких реакций является термическая диссоциация двухатомных молекул в газовой фазе. Цель настоящего обзора проанализировать кинетические (статистические) закономерности процесса термической диссоциации двухатомных молекул.

Двухатомная молекула диссоциирует лишь в том случае, если ее внутренняя энергия превосходит энергию диссоциации D . Внутренняя энергия молекулы складывается из вращательной, колебательной и электронной энергии. В связи с этим возможны три предельных пути диссоциации.

1. Диссоциация из основного электронного и колебательного состояния за счет вращательного возбуждения. Непосредственный механизм диссоциации — разрыв молекулярной связи за счет центробежных сил. Оценки показывают [1, 2], что распад молекулы в этом случае происходит, когда вращательная энергия заметно превосходит энергию диссоциации.

2. Диссоциация невращающейся молекулы из основного электронного состояния. Механизм диссоциации — разрыв связи за счет молекулярных колебаний. Условие диссоциации: энергия, сосредоточенная на колебательной степени свободы больше или равна энергии диссоциации.

3. Диссоциация неколеблющейся и невращающейся молекулы при переходе из основного электронного состояния в возбужденное отталкивательное электронное состояние. Энергия этого состояния может значительно превосходить энергию диссоциации.

В обычных условиях ни один из перечисленных механизмов в чистом виде, как правило, не встречается, хотя в отдельных группах явлений

можно указать преобладающий путь реакции. Например, фотодиссоциация гомоядерных молекул происходит при электронных переходах (обычно с участием колебательно и вращательно возбужденных состояний исходных молекул). Термическая диссоциация идет по механизму колебательного возбуждения (из разных электронных состояний с возможным вращательным возбуждением или дезактивацией). В дальнейшем нас будет интересовать именно этот путь диссоциации, путь колебательного возбуждения.

Колебательное возбуждение молекул, приводящее к образованию молекул, способных диссоциировать, в обычных условиях происходит при молекулярных столкновениях. В газах, температура которых не превосходит нескольких десятков тысяч градусов Кельвина, продолжительность столкновения молекул, т. е. величина a/\bar{v} , где a — радиус действия межмолекулярных сил, а \bar{v} — средняя скорость относительного движения сталкивающихся частиц, оказывается значительно больше характерного времени, связанного с передачей энергии диссоциации, т. е. величины h^*/D . Это значит, что вероятность перехода энергии (порядка энергии диссоциации) из поступательных степеней свободы в колебательные оказывается чрезвычайно малой. В этих условиях наиболее вероятен переход энергии, при котором отношение характерных времен $\Delta E a/h^* \bar{v}$ (называемое также адиабатическим фактором) наименьшее. При столкновениях молекул, находящихся на нижних колебательных уровнях, наименьшее значение передаваемой энергии ΔE равно колебательному кванту $h^* \omega$, поэтому наиболее вероятен одноквантовый переход энергии (если $\omega \frac{a}{\bar{v}} > 1$). При столкновении высоковозбужденных молекул с колебательной энергией $E_{\text{кол}}$, удовлетворяющей условию $D - E_{\text{кол}} \ll E_{\text{кол}}$, величина $\Delta E = D - E_{\text{кол}}$ может оказаться достаточно малой, что обеспечивает возможность непосредственной диссоциации при одном столкновении. В этих же условиях при молекулярных столкновениях возможны многоквантовые переходы, поскольку на верхних колебательных уровнях в силу ангармоничности расстояние между соседними колебательными уровнями значительно меньше энергии колебательного кванта в основном состоянии. Такова качественная картина диссоциации, постулированная Райсом [3] (см. также [1, 4]) и которая подтверждается количественными расчетами (см., например, [5]). Следует, однако, подчеркнуть, что такой механизм не учитывает возможность образования комплексов (как за счет ван-дер-ваальсовых сил, так и за счет сил электронного взаимодействия). Последнее особенно существенно при столкновении молекул в вырожденных электронных состояниях (например, NO) или при столкновении с атомами. В этом случае обмен энергией между поступательными и колебательными степенями свободы идет с участием электронных степеней свободы. Все эти эффекты по существу сказываются только на скорости колебательного возбуждения, не меняя в своей основе механизм диссоциации. Роль их с ростом температуры падает по сравнению с непосредственным колебательно-поступательным обменом энергии.

В макроскопической кинетике процесс диссоциации в атмосфере инертного газа описывается уравнением

$$\frac{dN}{dt} = -k_d N y + k_r N_A^2 y, \quad (1)$$

где N , $\frac{1}{2} N_A$ и y — числа диссоциирующих молекул, продиссоциирован-

¹ Здесь и далее $h^* = \frac{h}{2\pi}$.

ных молекул и атомов инертного газа в единице объема соответственно; k_d и k_r — константы скорости диссоциации и рекомбинации, которые считаются независимыми от N , N_A и y . Считается, что $y \gg N$, поэтому процессами диссоциации при столкновении молекул друг с другом пренебрегаем.

Уравнение (1) является феноменологическим, имеющим, как и всякий феноменологический закон, свои границы применимости. Для их определения необходимо вывести (1), задавшись каким-либо реальным механизмом диссоциации, например механизмом колебательного возбуждения. В этом случае математическое описание процесса диссоциации должно основываться на решении газокинетических уравнений для заселенностей различных энергетических уровней.

Такой подход к диссоциации аналогичен в известном смысле описанию неравновесного одноатомного газа с градиентами давления, температуры или концентрации. Неравновесный одноатомный газ описывается с помощью неравновесной функции распределения. Однако в определенных условиях это описание может вырождаться в макроскопическое описание в терминах коэффициентов переноса: коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии. Описание процесса диссоциации в рамках уравнения (1) есть макроскопическое описание в терминах «коэффициентов переноса» k_d и k_r .

Полное описание процесса термической диссоциации с помощью неравновесной функции распределения требует знания вероятностей перехода между различными энергетическими уровнями сталкивающихся молекул, причем каждый уровень характеризуется своим набором квантовых чисел, описывающих (поступательное) вращательное, колебательное и электронное состояния молекулы. Такие вероятности в настоящее время неизвестны, поэтому рассматриваются упрощенные варианты. Прежде всего считается, что молекула диссоциирует из основного электронного состояния (существование других электронных состояний, сходящихся к этому же пределу диссоциации, учитывается с помощью введения соответствующих поправок). Второе упрощение состоит в следующем. Характерное время установления равновесия по поступательным и вращательным степеням свободы значительно меньше времени колебательной релаксации [4]. В связи с этим в каждый момент времени число молекул в фиксированном колебательном состоянии (описываемое неравновесной функцией распределения) равновесным образом распределено по поступательным и вращательным степеням свободы. В этом случае можно не учитывать поступательные и вращательные степени свободы, а рассматривать усредненные (по поступательному и вращательному движению) вероятности колебательных переходов. Конечно, вычисление усредненных вероятностей требует знаний вероятностей элементарных актов, сопровождающихся одновременным изменением поступательного, вращательного и колебательного состояний. Однако для большого числа случаев основной вклад в усредненные вероятности переходов вносят вероятности чисто колебательных переходов, а все остальные дают поправку. Поскольку теоретические расчеты вероятностей перехода в настоящее время претендуют только на оценку по порядку величины, введение дополнительного множителя по существу ничего не меняет. Положение усложняется, если процесс диссоциации идет на фоне неравновесного распределения по поступательным и вращательным степеням свободы. Эти случаи требуют особого рассмотрения.

Основные уравнения

При рассмотрении термической диссоциации молекул, составляющих малую примесь в одноатомном инертном газе, можно пренебречь столкновениями молекул друг с другом и рассматривать только столкновения

молекул с атомами инертных газов. Иными словами, при диссоциации малой примеси молекул можно не рассматривать процесс обмена энергией между колебательными степенями свободы ($V-V$ -процессы), а ограничиться только учетом обмена энергией между поступательными и колебательными степенями свободы ($V-T$ -процессы). Таким образом, изучение диссоциации малой примеси позволяет выяснить роль $V-T$ -процессов в кинетике термической диссоциации.

Обозначим через x_n — число молекул на n -ом колебательном уровне в единице объема $\left(\sum_{n=0}^{n_0} x_n = N\right)$, где N — полное число молекул в единице объема, n_0 — последний дискретный колебательный уровень молекулы). Газокинетические уравнения, описывающие процесс диссоциации, представляют собой уравнения баланса для числа частиц на каждом колебательном уровне и имеют вид:

$$\frac{dx_n}{dt} = \sum_{l \neq n} k_{ln} x_l y - \sum_{m \neq n} k_{nm} x_n y + k_{rn} N_A^2 y - k_{dn} x_n y \quad (n = 0, 1, \dots, n_0), \quad (2)$$

$$\frac{1}{2} \frac{dN_A}{dt} = \sum_{n=0}^{n_0} k_{dn} x_n y - \sum_{n=0}^{n_0} k_{rn} N_A^2 y.$$

Здесь k_{nl} и k_{mn} — константы скорости колебательных переходов $n \rightarrow l$ и $m \rightarrow n$. Обычно k_{ij} записывается в виде $k_{ij} y = Z P_{ij}$, где Z — число столкновений диссоциирующей молекулы с атомами инертного газа в единицу времени (подсчитываемое, например, для модели твердых шаров), а P_{ij} — вероятность колебательного перехода $i \rightarrow j$, отнесенная к одному столкновению. Вообще говоря, Z зависит от i , поскольку эффективный диаметр молекулы зависит от степени колебательного возбуждения, однако эту зависимость можно отнести к P_{ij} . Коэффициенты k_{dn} и k_{rn} — константы скорости диссоциации и рекомбинации при переходе соответственно из n -го колебательного состояния в непрерывный спектр и наоборот.

Уравнения (2) учитывают два типа процессов: $V-T$ -обмен (первые два члена в первом уравнении (2)), не изменяющий полного числа молекул и диссоциацию (и рекомбинацию) (вторые два члена в (2) и последнее уравнение (2)). Предполагается, что $V-T$ -обмен и диссоциация происходят при бинарных столкновениях молекул с атомами инертных газов, а рекомбинация — при тройных столкновениях (атом инертного газа с атомами продуктов диссоциации). Естественно, что полное число атомов в системе сохраняется. Поэтому, как это и следует из (2), $2 \frac{dN}{dt} + \frac{dN_A}{dt} = 0$. Следует подчеркнуть, что рассуждения, приводящие к уравнениям (2) и основанные на соображениях баланса числа частиц, нельзя считать строгим выводом. Строгий вывод подразумевает получение системы (2) из уравнения Лаувилля (см. например, [6]).

Нарушение больцмановского распределения в процессе термической диссоциации

Рассмотрим решение системы (2) в наиболее простом случае. Предположим, что характерное время $V-T$ -процессов $\left(\tau_{VT} \sim \frac{1}{k_{mn}} y\right)$ много меньше характерного времени диссоциации $(\tau_d \sim e^{D/kT}/k_{dn} y)$. В этом случае решение (2), т. е. зависимость заселенностей $x_n(t)$ от времени будет соответствовать следующей картине. Сначала за время

порядка τ_{VT} в системе установится некоторое квазистационарное распределение, затем за время τ_d это распределение перейдет в равновесное, причем равновесная доля диссоциированных молекул будет определяться законом действующих масс. При изучении кинетики диссоциации основной интерес представляет квазистационарное распределение и его эволюция к равновесию. Квазистационарное распределение формируется под действием двух противоположных факторов: $V-T$ -процессов, стремящихся восстановить равновесие, и процесса диссоциации, нарушающего равновесное распределение. Естественно поэтому квазистационарное распределение искать в виде

$$x_n(t) = x_n^{(0)} + vx_n^{(1)} + \dots, \quad (3)$$

где $v = \frac{dN}{dt}$ — скорость реакции диссоциации. Фактически разложение в (3) ведется по малому параметру, равному по порядку величины отношению τ_{VT}/τ_d . В случае, если v очень мало

$$\frac{v}{N\bar{k}_{mn}y} \ll 1,$$

в системе в каждый момент времени с хорошей точностью устанавливается бoльцмановское распределение, поэтому в нулевом приближении

$$x_n^{(0)} = N \frac{e^{-E_n/kT}}{\sum_{m=0}^{n_0} e^{-E_m/kT}} \equiv \gamma_n N.$$

Неизвестные функции $x_n^{(i)}$ ($i > 0$) подлежат определению из системы (2).

Если ограничиться членами первого порядка в (3), то (3) удобно записать в виде

$$x_n(t) = x_n^{(0)} (1 + \varphi_n), \quad (4)$$

где φ_n характеризует отклонение квазистационарного распределения от равновесного бoльцмановского.

В простейшем случае одноквантовых переходов энергии и диссоциации с последнего дискретного колебательного уровня (после подстановки (4) в (2) и учета $\frac{dx_n^{(0)}}{dt} = \gamma_n v$) для φ_n получаются следующие выражения:

$$\varphi_n = \frac{v}{N\bar{y}} \sum_{i=1}^n \frac{1}{k_{i-1,i}\bar{y}_{i-1}} \sum_{j=0}^{i-1} \gamma_j + \varphi_0 \quad (n \geq 1). \quad (5)$$

Неизвестная величина φ_0 определяется из условий нормировки (4), которые без ограничения общности можно выбрать в виде

$$\sum_{n=0}^{n_0} x_n = \sum_{n=0}^{n_0} x_n^{(0)}, \quad \text{т. е.} \quad \sum_{n=0}^{n_0} x_n^{(0)} \varphi_n = 0. \quad (6)$$

При низких температурах ($\gamma_0 \gg \gamma_i$, $i > 0$) легко оценить порядок φ_n по порядку величины $v \cong -k_{dn_0} x_{n_0} y$. Основной вклад в правую часть (5) вносят члены с $i \sim n$, поэтому

$$\varphi_n' \equiv \varphi_n - \varphi_0 \sim \frac{v}{N\bar{y}} \frac{1}{k_{n-1,n}\bar{y}_{n-1}} \approx -\frac{k_{dn_0}}{k_{n-1,n}} \frac{\gamma_{n_0}}{\gamma_{n-1}}. \quad (7)$$

Правая часть в (7) будет порядка 1, когда $\gamma_{n_0} \sim \gamma_{n-1}$, т. е. при $n \sim n_0$. В этой же области $k_{dn_0} \sim k_{n-1, n}$. Во всех остальных случаях¹ $|\varphi_n| \ll 1$. Из условия (6) следует, что

$$-\varphi_0 = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n_0} x_n^{(0)} \varphi_n.$$

Поскольку $|\varphi_n'| \sim 1$ лишь при больших n , где $\frac{x_n^{(0)}}{N} = \gamma_n \sim 0$, то с большой степенью точности можно считать $|\varphi_0| \ll 1$.

Таким образом, процесс диссоциации приводит к нарушению равновесного распределения молекул по колебательным уровням, причем в области значений $n \sim n_0$ это нарушение конечно. Полученный результат является достаточно общим и справедлив при учете многоквантовых переходов энергии.

Отметим, что нарушение равновесного распределения колебательной энергии в процессе диссоциации (независимо от того является ли оно конечным или малым) играет принципиальную роль в кинетике диссоциации, поскольку только в этом случае поток энергии по колебательным уровням (в пространстве колебательных энергий) отличен от нуля.

Впервые задача о кинетике диссоциации в таком виде была поставлена и решена в работах [7, 8] и несколько иным способом в работах [9, 10]. В дальнейшем эта теория получила свое развитие в работах [11, 12].

Скорость термической диссоциации

Неравновесный характер распределения молекул по колебательным уровням существенно определяет скорость диссоциации. В рассматриваемых условиях из (3) и (2) следует

$$v = \frac{v_0}{1 + y \sum_{n=0}^{n_0} k_{dn} x_n^{(1)}} \equiv H(T) v_0, \quad (8)$$

где

$$v_0 = \sum k_{rn} N^2 A y - \sum k_{dn} x_n^{(0)} y = (\sum k_{rn}) N^2 A y - (\sum k_{dn} \gamma_n) N y, \quad (9)$$

можно назвать «равновесной скоростью диссоциации», т. е. скоростью диссоциации в условиях равновесного распределения энергии по внутренним степеням свободы. Величину множителя $H(T)$ легко оценить, рассмотрев как и раньше простейший случай одноквантовых переходов энергии и диссоциации с последнего дискретного колебательного уровня при низких температурах.

В этом случае

$$H(T) = \frac{1}{1 + y k_{dn_0} x_{n_0}^{(1)}} = \frac{1}{1 + \gamma_{n_0} k_{dn_0} \sum_{i=1}^{n_0} \frac{1}{k_{i-1, i} \gamma_{i-1}} \sum_{j=0}^{i-1} \gamma_j} \sim \frac{1}{1 + \frac{k_{dn_0} \gamma_{n_0}}{k_{n_0-1, n_0} \gamma_{n_0-1}}}.$$

Легко видеть, что $H(T)$ может быть значительно меньше 1. Таким образом, процесс диссоциации вызывает такие изменения в системе, ко-

¹ Отношение $k_{dn_0} \gamma_{n_0} / k_{n-1, n} \gamma_{n-1}$ может быть значительно больше единицы, поэтому (7) и дает оценку φ_n сверху, так как скорость реакции v при оценке φ вычислялась без учета нарушения равновесия. Из (4) видно, что для отрицательных φ_n должно всегда выполняться условие $|\varphi_n| \leq 1$.

которые стремятся уменьшить скорость диссоциации (пример, иллюстрирующий принцип Ле-Шателье).

Уравнение (8) можно записать в виде, совпадающим с феноменологическим уравнением макроскопической кинетики (1). При этом

$$\begin{aligned} k_d &= H(T) (\sum k_{dn} \gamma_n), \\ k_r &= H(T) (\sum k_{rn}). \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, при сделанных предположениях удается вывести уравнение (1). Одним из основных следствий уравнения (1) или (8) является выполнение закона действующих масс, связывающего константу химического равновесия $K(p, T)$ с константами k_d и k_r :

$$\frac{k_d}{k_r} = K(p, T). \quad (11)$$

Подчеркнем, что выражение для констант скоростей диссоциации и рекомбинации (10) не зависит от v , поэтому (10) и (8) справедливы при сколь угодно малых отклонениях от равновесия. Переход к так называемой равновесной скорости диссоциации v_0 (и к так называемым равновесным значениям констант скоростей $k_d^0 = \sum k_{dn} \gamma_n$, $k_r^0 = \sum k_{rn}$) осуществляется не при $v \rightarrow 0$, а при $H(T) \rightarrow 1$.

Условие $H(T) \rightarrow 1$ соответствует требованию

$$y \sum k_{dn} x_n^{(1)} \ll 1$$

или, если ограничиться одноквантовыми переходами и диссоциацией с последнего дискретного уровня, условию

$$\frac{k_{dn_0}}{k_{n_0-1, n_0}} \ll 1. \quad (12)$$

Физически условие (12) означает малую вероятность перехода в сплошной спектр по сравнению с вероятностями колебательных переходов в дискретном спектре. В этом случае процесс диссоциации не нарушает равновесного распределения энергии по внутренним степеням свободы.

Отметим одно существенное обстоятельство. Скорость диссоциации — это (см. (2)) разность числа элементарных актов распада молекул и числа элементарных актов рекомбинации, отнесенных к единице времени. В уравнениях (1) и (8), являющихся по форме уравнениями кинетического закона действующих масс, скорость v также представлена в виде разности двух членов. Однако эти члены, как видно из вывода (8), не совпадают с числом элементарных актов распада и рекомбинации соответственно. Физически это объясняется следующим. Диссоциация молекулы является сложным процессом перехода молекулы из «основного массива» (области тепловых колебательных энергий) в сплошной спектр в результате случайных блужданий по уровням «далеких» энергий. Рекомбинация молекулы также может считаться практически завершённой лишь тогда, когда после длительных блужданий по «далеким уровням» молекула попадет в «основной массив». В то же время в число, например, элементарных актов рекомбинации входят все переходы из сплошного спектра на верхние уровни, независимо от дальнейшей судьбы образовавшейся молекулы (в дальнейшем она может как присоединиться к «основному массиву», так и снова диссоциировать).

Закон действующих масс в форме (11) обычно используется для нахождения одной из констант k_d или k_r , если известна другая. Следует иметь в виду, что определяемая константа k_d или k_r будет в этом

случае соответствовать экспериментальным или теоретическим условиям, при которых найдена известная константа.

Проведенное рассмотрение позволяет оценить условия, при которых процесс термической диссоциации можно описать феноменологическим уравнением (1). Система уравнений (2) переходит в (1) при условии, что решение ищется в виде (3), причем ограничиваются членами первого порядка малости. Учет членов второго порядка малости, как показано в [13], приводит к появлению в уравнении (9) членов более высокого порядка по произведению $N_A N$. Этими поправками, однако, можно пренебречь, если разложение (3) быстро сходится. В частности, быстрая сходимость разложений (3) обеспечивается при достаточно малых абсолютных концентрациях N_A . Количественная оценка малости дана в [13], где показано, что условие малости N_A практически всегда выполняется.

Более жесткие ограничения на область справедливости феноменологического уравнения (1) накладывает сама форма решения (3). Действительно, решение в виде (3) можно искать только в том случае, если масштабы времени диссоциации и всех остальных внутримолекулярных процессов различаются между собой. Решение (3) описывает медленный процесс диссоциации, который протекает на фоне закончившихся в каждый момент времени быстрых процессов (например, колебательной релаксации). При низких температурах характерное время диссоциации значительно больше времени колебательной релаксации, однако при повышении температуры они довольно быстро сравниваются. Например, для кислорода характерное время доминирующей диссоциации и колебательной релаксации оказывается одного порядка, начиная примерно с 6000°K [4].

Квазистационарное решение системы (2) типа (3) не является единственным. Хотя получение общего решения (2) представляет собой довольно сложную задачу [12], тем не менее существуют различные частные способы решения, справедливые при различных упрощающих предположениях. Так, в [9, 10] получено решение по методу локальных возмущений И. М. Лифшица. В пренебрежении процессами рекомбинации (т. е. в пренебрежении членами порядка N_A^2) решение (2) представляется в виде суммы экспонент

$$x_n(t) \sim \sum A_{mn} e^{-\alpha_{mn} t}.$$

Наименьший показатель экспоненты определяет скорость диссоциации. Все остальные экспоненты описывают процессы, связанные с внутримолекулярным превращением энергии, не приводящим непосредственно к диссоциации. В условиях $\tau_{VT} \ll \tau_d$ выражение для скорости диссоциации, полученное в [9, 10] и квазистационарным методом, совпадает.

В [14—16] выражение для скорости реакции диссоциации получено в рамках решения задачи о среднем времени достижения границы при случайных блужданиях. Имеются в виду блуждания в пространстве колебательных энергий, причем диссоциации соответствует достижение граничной колебательной энергии, равной энергии диссоциации. Такая постановка задачи (при условии $\tau_{VT} \ll \tau_d$) позволяет найти константу скорости диссоциации без непосредственного определения неравновесной функции распределения x_n . Однако при $\tau_{VT} \sim \tau_d$ этому подходу присущи все те же трудности, что и при решении системы (2).

В ряде случаев кинетическую задачу можно рассматривать в диффузионном приближении. Иными словами, заменить $x_n(t)$ непрерывным распределением $f(\epsilon, t)$, где ϵ — колебательная энергия, а систему (2) — дифференциальным уравнением Фоккера—Планка.

Наиболее полное рассмотрение кинетики диссоциации в диффузионном приближении проведено в [17—20] (дальнейшую библиографию см. в этих работах). Диффузионное приближение позволяет не только получить сравнительно простые аналитические выражения для скорости

диссоциации различных молекулярных моделей (например, обрезанных гармонических осцилляторов и ангармонических осцилляторов Морзе), но и отчетливо проследить влияние вращения на скорость диссоциации. В частности, в [19] процесс диссоциации впервые рассчитан как диффузия в пространстве полной энергии и углового момента без предположения о разделении энергии на колебательную и вращательную. В [19] показано, что с приемлемой степенью точности влияние вращения можно учесть, принимая во внимание уменьшение энергии диссоциации за счет вращения молекул. Иными словами, для учета вращений необходимо рассчитать константу скорости диссоциации молекул, внутримолекулярный потенциал которых наряду с потенциалом межатомного взаимодействия содержит центробежную поправку, зависящую от момента вращения L . Найденные таким образом значения константы скорости необходимо усреднить по всем L , т. е. по распределению вращательной энергии, которое обычно считается больцмановским. Предложенный способ учета вращения, как показано в [19], занижает результаты по сравнению с точными расчетами на 20—40%. Разумеется, все это относится к случаю равновесного распределения энергии по вращательным степеням свободы.

Решение системы (2) в общем случае требует применения численных методов. Такой расчет выполнен в работах [21—23] для смеси O_2 —Ag в диапазоне температур 3000—20 000° в условиях, когда начальная колебательная температура меньше поступательной. Расчет проводился в две стадии. Сначала были вычислены вероятности всех возможных колебательных переходов (для ангармонического потенциала Ридберга—Клейна—Риса), включая и переходы в непрерывный спектр, а затем было проведено численное решение системы (2). Результаты расчета показали, что в процессе диссоциации существуют три стадии: нестационарный режим, в котором основную роль играют процессы колебательного возбуждения, квазистационарный режим, характеризуемый примерным постоянством колебательных температур (относительных заселенностей) различных уровней и равновесный.

Подчеркнем, что существование квазистационарного режима наблюдается и при высоких температурах, где $\tau_{vT} \sim \tau_d$. Последнее объясняется тем, что процесс диссоциации идет с верхних уровней и ему всегда предшествует стадия колебательного возбуждения. Аналитический расчет константы скорости диссоциации в квазистационарном режиме при условии $\tau_{vT} \sim \tau_d$ в диффузионном приближении выполнен в [23, 24]. Отметим, что при диссоциации в условиях, когда начальная колебательная температура превосходит поступательную или когда начальное распределение по колебательным уровням не является больцмановским, квазистационарного режима при $\tau_{vT} \sim \tau_d$ может вообще не существовать.

Кинетика диссоциации в системах, возмущенных источниками быстрых частиц

В рассмотренных выше условиях кинетика термической диссоциации в стадии квазистационарного режима, являющейся основной, определяется температурой поступательных степеней свободы и концентрациями компонент. Изменение этих параметров, естественно, является способом воздействия на кинетику процесса. Однако, в связи с определяющей ролью, которую играют в этой кинетике процессы возбуждения колебательных степеней свободы, представляет интерес вопрос о кинетике диссоциации под влиянием внешних воздействий, изменяющих вероятность возбуждения колебательных уровней. В [25—28] рассмотрена диссоциация примеси двухатомного газа в легком одноатомном газе, возмущенном источниками «быстрых» частиц (легких). На примере упрощенной модели ангармонического осциллятора установлен эффект смещения

диссоциационного равновесия в подобной системе (в сторону увеличения степени диссоциации) и получено выражение для постоянной смещенного химического равновесия κ^* через статистические суммы для различных степеней свободы молекул. Интенсивность источника и начальная энергия «быстрых» частиц входят в результат через определяемую этими величинами температуру θ нижних колебательных уровней. Выражение для κ^* имеет вид

$$\kappa^* = e^{m \frac{\hbar^* \omega}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\theta} \right)} \kappa(T),$$

где κ — постоянная химического равновесия (несмещенного); m — номер уровня, где существенно сказывается ангармоничность.

В качестве принципиальных моментов отметим: 1) вызываемое источником частиц возмущение практически не меняет мгновенного значения газокинетической температуры T системы; 2) в рассмотренном [25—27] случае начальная кинетическая энергия частиц, порождаемых источником, меньше энергии, необходимой для возбуждения нижних колебательных уровней молекулы (при этом распределение молекул на верхних колебательных уровнях определяется температурой T). Таким образом, этот процесс является моделью воздействия на кинетику реакции, механизм которого сводится к воздействию на скорость возбуждения колебательных уровней, т. е. к влиянию на основное звено в рассматриваемой реакции. Этот тип воздействия принципиально отличается от обычного нагрева.

* * *

Проведенное рассмотрение кинетики термической диссоциации малой примеси двухатомных молекул позволяет сделать следующий основной вывод. Неравновесная функция распределения и скорость диссоциации зависят от соотношения скоростей V — T -процесса и процесса перехода молекул в непрерывный спектр колебательных энергий. В типичных условиях процесс диссоциации идет через неравновесную функцию распределения. Фундаментальная роль колебательного возбуждения в процессе диссоциации, характеризующаяся неравновесным распределением энергии по колебательным степеням свободы, открывает, как было показано, возможность эффективного воздействия на процесс диссоциации, не связанный с общим нагреванием системы. Анализ этой возможности в условиях, когда диссоциирующие молекулы не являются малой примесью в инертном газе, будет посвящена вторая часть настоящего обзора.

*Поступила в редакцию
14/1 1974*

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. С. Кассель. Кинетика гомогенных газовых реакций. Л., Химтеорет., 1937.
2. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1973.
3. О. К. Rice. J. Chem. Phys., 1953, 21, 750.
4. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
5. Б. В. Куксенко, С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 468.
6. Р. К. Davis, J. Orrenheim. J. Chem. Phys., 1972, 56, 86.
7. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. ЖФХ, 1958, 32, 1673.
8. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. ЖФХ, 1959, 33, 1526.
9. Е. Е. Никитин. Докл. АН СССР, 1958, 119, 526.

10. Е. Е. Никитин, Н. Д. Соколов. Изд. АН СССР, сер. физ., 1960, 24, 996.
11. H. J. Kolker. J. Chem. Phys., 1966, 44, 582.
12. H. J. Kolker. Z. Naturforsch., 1968, 23a, 1102.
13. N. S. Snider. J. Chem. Phys., 1966, 45, 3299.
14. С. Ф. Тимашев, В. А. Каминский, Н. А. Брунов. ТЭХ, 1968, 4, 758.
15. Н. А. Брунов, В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев. ТЭХ, 1970, 6, 91.
16. Н. Н. Туницкий. Методы физико-химической кинетики. М., «Химия», 1972.
17. J. C. Kesck, G. Saggier. J. Chem. Phys., 1965, 43, 2284.
18. Е. В. Ступоченко, Т. Н. Сафарян. ТЭХ, 1966, 2, 783.
19. Т. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко, Н. М. Пручкина. ТЭХ, 1969, 5, 173.
20. Т. Н. Сафарян. Канд. дисс. М., 1968.
21. Б. В. Куксенко, С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 468.
22. Б. В. Куксенко, С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 476.
23. С. А. Лосев. ТЭХ, 1969, 5, 787.
24. Т. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. Химия высоких энергий, 1971, 5, 195.
25. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1963, 3, 41.
26. Е. В. Ступоченко. ПМТФ, 1963, 4, 103.
27. Е. В. Ступоченко, А. И. Осипов. Элементарные процессы химии высоких энергий. М., «Наука», 1965, стр. 81.
28. А. И. Осипов, А. Н. Хмелевский, Р. В. Хохлов. ЖЭТФ, 1973, 65, 537.

УДК 536.46

К ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ, ОБРАЗУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ

А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин

(Москва)

Реакции экзотермического превращения в порошкообразных смесях компонентов, взаимодействующих с образованием конденсированных продуктов, могут протекать в режиме горения, что находит широкое применение в ряде областей химии и металлургии (синтез тугоплавких соединений в волне горения, металлотермическое восстановление металлов из окислов и др.) [1—3].

Теоретический анализ закономерностей распространения фронта экзотермической реакции в гетерогенной конденсированной среде сталкивается с рядом принципиальных трудностей, обусловленных спецификой процессов химического превращения в этих системах.

Необходимым условием протекания реакции в смешанных системах является предварительное смешение реагентов. В конденсированных смесях ввиду малых скоростей взаимного транспорта компонентов стадия смешения, как правило, лимитирующая, поэтому модель горения таких систем в той или иной форме должна включать механизм переноса реагентов. При этом необходимо учитывать, что в условиях, когда скорость реакции лимитируется скоростью переноса компонентов, тепло реакции выделяется не во всем объеме вещества, а локально — в слое продукта, образующегося по мере смешения компонентов, что в принципе, должно приводить к сложному многомерному распределению температур в реакционной зоне. Вопрос о температурном поле зоны реакции имеет важное методическое значение при теоретическом описании распространения фронта горения в конденсированных смесях и требует специального анализа. Для выяснения качественной картины стационарного распространения фронта горения в конденсированных смесях рассмотрим модельную систему из упорядоченных слоев реагирующих компонентов (рис. 1). Подобная идеализация реальных смешанных систем неоднозначно