

**СВЯЗЬ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ
ПРОТИВОПОЛОЖНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ РЕАКЦИИ**

Н. М. Кузнецов

(Москва)

Измерения или расчеты констант скоростей нередко относятся только к одному из двух противоположных направлений реакции (реакцией для общности условимся называть изменение каких-либо внутренних состояний частицы или группы частиц, усредненное по остальным переменным системы; сюда относятся, например, химические или электронно-ионные реакции, колебательные переходы и возбуждение электронных уровней частиц). В связи с этим интересен вопрос, можно ли на основе таких данных найти константу скорости второго направления реакции. Частные случаи этого общего вопроса применительно к одноступенчатым и к некоторым многоступенчатым реакциям неоднократно рассматривались [1—6]. Однако реакции, состоящие из произвольной совокупности последовательных и параллельных ступеней с произвольной температурной зависимостью статистических сумм промежуточных продуктов, а также многоступенчатые реакции в газовых смесях, в газе, состоящем из подсистем с двумя разными температурами, или в более общем случае нарушения термодинамического равновесия среды за счет самой реакции, в этом отношении исследованы мало.

В данном обзоре предпринята попытка систематического рассмотрения вопроса в целом, включая и указанные мало изученные его аспекты.

**Отношение констант скоростей
прямого и обратного направлений реакции
в термодинамически равновесной среде**

Термодинамически равновесная среда. Условимся обозначать в виде



любую реакцию превращения совокупности исходных частиц A_1 в продукты реакции A_m в среде M . Роль среды состоит в том, что в нее сразу или в результате последующих столкновений частиц A и M передается энергия, выделяемая при реакции. В состав среды наряду с другими могут входить и частицы из A_1 и A_m . Будем полагать, что среда и реагирующее вещество не подвергаются внешнему воздействию, и единственной причиной изменения их макроскопического состояния является сама реакция. Будем также считать, что реагирующие частицы образуют идеальный газ (или идеальный раствор), т. е. не взаимодействуют на расстоянии друг с другом.

Переход энергии, выделяющейся при реакции, в кинетическую энергию частиц среды приводит, вообще говоря, к нарушению распределе-

ния Максвелла в среде. Для того чтобы такое нарушение было малым, необходимо быстрое распределение выделяющейся энергии по поступательным степеням свободы всех частиц. При сравнимых массах частиц среды и реагирующих компонент условие слабого нарушения распределения Максвелла в процессе реакции можно сформулировать в виде неравенства

$$|Q|\eta^* \ll \eta T, \quad (1)$$

в котором Q , η^* и η соответственно означают теплоту реакции, число актов реакции в единицу времени, деленное на число реагирующих частиц, и число столкновений одной частицы в единицу времени, T — температура в энергетических единицах. Неравенство (1) удовлетворяется тем лучше, чем меньше относительные концентрации исходных реагирующих частиц и чем меньше вероятность реакции при их столкновениях. Примером реакций, удовлетворяющих соотношению (1), могут служить реакции ионизации атомов и диссоциации молекул при столкновениях с атомами. Изменение электронной энергии атома или колебательной энергии молекулы, приводящее в итоге соответственно к ионизации или диссоциации, происходит в указанных реакциях в результате столкновений реагирующих частиц с атомами среды, скорости которых распределены по Максвеллу. Это — частный случай реакций в **равновесной среде**. Здесь средой является подсистема поступательных степеней свободы частиц. Если в процессе реакции играют роль не только поступательные, но и другие степени свободы частиц, например, вращательные, то к среде, в которой происходит реакция, относится подсистема всех таких степеней свободы. Не останавливаясь подробнее на условиях равновесия той или иной конкретной среды в процессе реакции, отметим лишь, что для такого равновесия наряду с неравенством (1) должны быть выполнены и другие неравенства, означающие быструю релаксацию среды по сравнению со скоростью реакции.

Замечательным свойством равновесных сред является то, что отношение констант скоростей прямого и обратного направлений реакции в таких средах равно константе равновесия реакции, вычисленной при значениях термодинамических параметров, определяющих состояние среды. В тех случаях, когда реакцию нельзя охарактеризовать константой скорости, не зависящей от концентраций компонент среды, взаимосвязь скоростей двух направлений реакции выражается в более общей форме: константе равновесия равно отношению «коэффициентов скоростей реакции», которые определенным образом связаны с концентрациями компонент среды и с константами скоростей одноступенчатых реакций. Доказательство этого свойства дано ниже.

Одноступенчатая реакция означает непосредственное превращение исходного вещества A_1 в продукты реакции A_2 , минуя какие-либо промежуточные стадии. В химии такие реакции называются простыми. Связь констант скоростей противоположных направлений одноступенчатой реакции проще всего получить, исходя из феноменологических уравнений кинетики, согласно которым скорость J_+ реакции в направлении от A_1 к A_2 и скорость J_- обратной реакции выражаются в виде:

$$J_+ = k_{12}f_1 [M], \quad J_- = k_{21}f_2 [M], \quad (2)$$

$$f_1 \equiv \prod_i N_{1i}^{v_{1i}}, \quad f_2 \equiv \prod_i N_{2i}^{v_{2i}}. \quad (2a)$$

Здесь N_{1i} и N_{2i} — числа частиц реагирующей компоненты i в единице объема; числа v_{1i} и v_{2i} равны абсолютным значениям соответствующих стехиометрических коэффициентов реакции, индексами 1 и 2 отмечены величины, относящиеся соответственно к исходному веществу и к продуктам реакции $A_1 \rightarrow A_2$; $[M]$ — число частиц среды в единице объема (или произведение таких чисел), участвующих в реакции в ка-

честве катализатора; k_{12} и k_{21} — константы скоростей реакции, не зависящие от N_{1i} , N_{2i} и $[M]$.

Принимая во внимание независимость k_{12} и k_{21} от концентраций компонент реагирующего вещества и среды и учитывая, что при полном термодинамическом равновесии

$$J_+ = J_-,$$

из (2) получаем искомое соотношение между константами скоростей двух направлений реакции

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = \frac{\bar{f}_2}{\bar{f}_1} \equiv K_{12}. \quad (3)$$

Здесь \bar{f}_1 и \bar{f}_2 — равновесные значения f_1 и f_2 , K_{12} — константа равновесия реакции, зависящая только от температуры среды.

Кроме приведенного выше вывода соотношения (3), основанного на использовании феноменологических уравнений макроскопической кинетики и уравнения равновесия реакции, дадим еще один вывод (3), исходя из микроскопического описания динамики системы.

Скорость одноступенчатой реакции (I) в направлении $A_1 \rightarrow A_2$ представляет собой скорость механического перехода ω_{ik} , равную единице, деленной на время перехода, из механически однозначно определенного состояния i фазового пространства системы до реакции (система 1) в однозначно определенное состояние фазового пространства системы после одного элементарного акта реакции (система 2), усредненную по всем возможным отрезкам одной квазиклассической фазовой траектории, начинающимся в системе 1 и оканчивающимся в системе 2, и затем усредненную еще по всем фазовым траекториям. С учетом того, что все состояния на фазовой траектории системы равновероятны (теорема Лиувилля), первое усреднение дает

$$W_+^i = \sum_{i,k} \omega_{ik}^i / (n_1^i n_2^i), \quad (4)$$

где j — номер фазовой траектории; n_1^i — число состояний на фазовой траектории j в системе 1, n_2^i — число состояний на той же траектории¹ в системе 2. Проводя второе усреднение, приходим к следующему выражению для скорости реакции в направлении $A_1 \rightarrow A_2$:

$$J_+ = \sum_j W_+^j \rho_1^j, \quad (5)$$

$$\rho_1^j = \exp(-\varepsilon_j/T) / Z_1.$$

Здесь ρ_1^j — функция распределения по состояниям системы 1, взятая на траектории j , ε_j — энергия состояния на траектории j (все состояния на фазовой траектории имеют одинаковые энергии), Z_1 — статистическая сумма системы 1 в единице объема. Скорость обратной реакции определяется таким же выражением с переставленными индексами:

$$J_- = \frac{1}{Z_2} \sum_j W_-^j e^{-\varepsilon_j/T} \quad (W_-^j = \sum_{k',i'} \omega_{k'i'}^j / (n_1^j n_2^j)), \quad (6)$$

где состояния i' и k' отличаются от состояний i и k только изменением знака времени; Z_2 — статистическая сумма системы 2 единичного объема, полученная из системы 1 в результате одного элементарного акта реакции.

Основой для связи между J_+ и J_- служит равенство

$$\omega_{ik} = \omega_{k',i'}, \quad (7)$$

¹ В классической механике суммированию по i и k соответствует интегрирование по фазовым объемам $d\Gamma_i$ и $d\Gamma_k$, а вместо квазиклассической траектории следует рассматривать бесконечно тонкую трубку тока.

являющееся следствием инвариантности законов механики относительно изменения знака времени. Из (7), (5) и второй формулы (6) вытекает также

$$W_+^i = W_-^i. \quad (8)$$

Подставляя (8) в выражение (6) для J_- и сравнивая после этого (6) с (5), находим

$$J_+/J_- = Z_2/Z_1. \quad (9)$$

В идеальном газе статистическая сумма системы, имеющей единичный объем, выражается в виде

$$Z = \prod_i (z_i^0)^{N_i} / N_i!. \quad (10)$$

Здесь N_i — число частиц сорта i в единице объема, z_i^0 — статистическая сумма одной частицы сорта i , занимающей единичный объем. Подставляя в (9) выражения статистических сумм (10) для систем 1 и 2 и сокращая одинаковые множители числителя и знаменателя, получаем

$$J_+/J_- = (z_2/z_1) (f_2/f_1) \equiv K_{12} f_2/f_1, \quad (11)$$

$$z_1 = \prod_i (z_{1i}^0)^{v_{1i}}, \quad z_2 = \prod_i (z_{2i}^0)^{v_{2i}}. \quad (12)$$

Входящие в (11) величины f определены тождествами (2а). Сравнивая (11) с (2), вновь приходим к связи констант скоростей с константой равновесия реакции (3).

Уравнение для суммарной скорости реакции $J_{12} \equiv J_+ - J_-$ с учетом (2) и (3) представляется в виде

$$J_{12} = k_{21} (f_1 K_{12} - f_2). \quad (13)$$

Для дальнейшего уравнению (13) удобно придать более симметричную форму, подставив в него, согласно тождеству (11), отношение статистических сумм, определенных формулами (12):

$$J_{12} = k_{21} z_2 (X_1 - X_2) [M], \quad (14)$$

$$X_1 \equiv f_1/z_1, \quad X_2 \equiv f_2/z_2 \quad (14a)$$

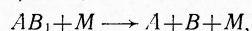
(Во избежание недоразумений отметим, что входящие в (14) статистические суммы (12) в отличие от полных статистических сумм систем обозначены z .)

Статистические суммы (12) имеют вид

$$z_i = \chi_i(T) e^{-E_i/T} \quad (i=1, 2), \quad (15)$$

где $\chi_i(T)$ — некоторая функция температуры, не зависящая от E_i ; E_i — полная внутренняя энергия частиц A_i , участвующих в одном элементарном акте реакции, без учета энергии тех степеней свободы, по которым производится термодинамическое усреднение, иными словами, E_i — энергия указанных частиц при абсолютном нуле. Вид функции $\chi_i(T)$ определяется структурой фазового пространства, занимаемого исходным веществом ($i=1$) или продуктами ($i=2$) элементарного акта реакции. В качестве примера приведем значения $\chi_i(T)$ и z_i для одноступенчатых реакций диссоциации двухатомных молекул и ионизации атомов.

1. Одноступенчатая реакция диссоциации молекул AB , находящейся в колебательном состоянии с энергией колебаний E_1 (с термодинамическим усреднением по всем остальным степеням свободы):



$$\chi_1(T) = \left(\frac{m_{AB} T}{2\pi h^2} \right)^{3/2} z_{rot}^{AB} z_e^{AB},$$

$$z_1 = \chi_1(T) e^{-E_1/T},$$

$$\chi_2(T) = \left(\frac{m_A T}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{m_B T}{2\pi h^2}\right)^{3/2} z_e^A z_e^B,$$

$$z_2 = \chi_2(T) e^{-E_2/T}.$$

Здесь m_A , m_B и m_{AB} — массы атомов и молекулы, E_2 — энергия диссоциации, z_{rot} — вращательная статистическая сумма молекулы, индекс e относится к электронной статистической сумме молекулы или атома.

2. Одноступенчатая реакция ионизации атома в возбужденном состоянии с энергией возбуждения E_1 с образованием иона в заданном электронном состоянии 2

$$A_1 + M \rightarrow A_2^+ + e + M,$$

$$\chi_1(T) = g_1 \left(\frac{m_A T}{2\pi h^2}\right)^{3/2},$$

$$z_1 = \chi_1(T) e^{-E_1/T},$$

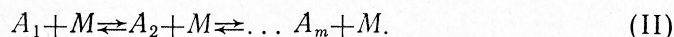
$$\chi_2(T) = 2g_2 \left(\frac{m_A T}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{m_e T}{2\pi h^2}\right)^{3/2},$$

$$z_2 = \chi_2(T) e^{-E_2/T}.$$

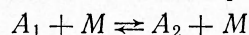
Здесь g_1 и g_2 — статистические веса (степень вырождения) исходного электронного уровня атома и конечного электронного уровня иона, E_2 — энергия ионизации атома A_1 с образованием иона в заданном электронном состоянии 2, m_e — масса электрона.

Уравнение (14) по своей структуре аналогично закону Ома для электрического тока. Роль силы тока, разности потенциалов и сопротивления играют соответственно J_{12} , $X_1 - X_2$ и $(k_{21} z_2 [M])^{-1}$. Этой аналогией воспользуемся далее при рассмотрении многоступенчатых реакций.

Многоступенчатая реакция. Обратимся сначала к частному случаю многоступенчатой реакции, представляющему собой последовательность одноступенчатых реакций



Реакции (I) и (II) различаются не только простым увеличением числа ступеней. Дело в том, что разные ступени реакции могут иметь и разные значения $[M]$. Так, например, для первой ступени реакции мономолекулярного распада (переход неактивной молекулы A_1 в активное состояние A_2 при столкновении с частицей среды)

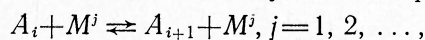


величина $[M]$ имеет смысл концентрации частиц среды. Вторая ступень реакции — спонтанный распад многоатомной молекулы из определенного активного состояния A_2 на составные части A_3



происходит без столкновений. Поэтому в уравнении кинетики (14) в случае реакции (III) значение $[M]$ равно единице.

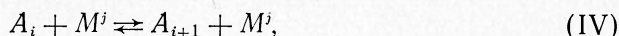
Еще одно существенное различие реакций (II) и (I) состоит в том, что и при фиксированном номере ступени i в последовательности (II) может быть не одна, а несколько одноступенчатых реакций



каждая из которых характеризуется своими значениями $[M] = [M^j]$ и константы скорости $k_{i+1,i}^j$. Примером такой реакции является реакция диссоциации двухатомной молекулы в смеси газов, осуществляющаяся путем последовательных колебательных возбуждений молекулы.

Многоступенчатая реакция с несколькими M^j при произвольных значениях констант скоростей $k_{i+1,i}^j$, очевидно, не может быть представлена в виде суммы многоступенчатых реакций, каждая из которых относится к одному определенному M^j на каждой ступени.

Учитывая, что для каждой одноступенчатой реакции



справедливо уравнение (14) и полагая сумму скоростей всех реакций (IV) с фиксированным номером ступени i («силу тока» в любом сечении «проводника») одинаковой

$$\sum_i J_{12}^i = \sum_j J_{23}^j = \dots = \sum_i J_{m-1,m}^i \equiv J, \quad (16)$$

получаем

$$J = \frac{X_1 - X_m}{R},$$

где

$$R = \sum_{i=1}^{m-1} z_{i+1} \left(\sum_j k_{i+1,i}^j [M^j] \right)^{-1}. \quad (17)$$

Формула (17) остается приближенно верной и в том случае, когда вместо (16) выполнены менее жесткие условия¹

$$\left| \sum_j (J_{i+1,i+2}^j - J_{i,i+1}^j) \right| \ll J, \quad i = 1, 2, \dots, m-2. \quad (18)$$

Если неравенства (18) не удовлетворены, то скорость многоступенчатой реакции существенно связана с динамикой образования промежуточных продуктов и не может быть выражена через какие-либо параметры, не зависящие от концентрации этих продуктов.

Многоступенчатая реакция (II) идет только в одном направлении $1 \rightarrow m$ или $m \rightarrow 1$, если $X_m = 0$ или $X_1 = 0$. При этом соответственно скорости реакций (J_+ и J_-), согласно (17), равны:

$$J_+ = X_1/R, \quad J_- = X_m/R. \quad (19)$$

Феноменологические уравнения кинетики каждого направления многоступенчатой реакции характеризуются константой скорости k_{1m} (или k_{m1}), не зависящей от концентрации компонент среды, только в том случае, когда M^j имеет фактически одно значение, т. е. когда во всех одноступенчатых реакциях, вносящих заметный вклад в общее «сопротивление» цепи R (формула (17)) участвуют одинаковые частицы среды. В таком случае феноменологические уравнения кинетики реакции имеют вид:

$$J_+ = k_{1m} f_1 [M], \quad J_- = k_{m1} f_2 [M]. \quad (20)$$

Сравнивая (19) с (20), учитывая выражение (17) для R и определение «потенциалов» (14а), находим:

$$k_{1m} = \frac{1}{z_1 \sum_{i=1}^{m-1} (k_{i+1,i} z_{i+1})^{-1}}, \quad k_{m1} = \frac{1}{z_m \sum_{i=1}^{m-1} (k_{i+1,i} z_{i+1})^{-1}}, \quad (21)$$

$$k_{1m}/k_{m1} = K_{m1}, \quad (22)$$

где K_{m1} — константа равновесия реакции превращения исходного вещества A_1 в конечные продукты A_m .

Если M^j принимает несколько значений, то выражения (20) уже не имеют места, но J_+ и J_- можно представить в виде

$$J_+ = \alpha_{1m} f_1, \quad J_- = \alpha_{m1} f_m, \quad (23)$$

где α_{1m} и α_{m1} — коэффициенты², зависящие от температуры и от $[M^j]$.

¹ Неравенства типа (18) лежат в основе широко используемого в химической кинетике метода квазистационарных концентраций М. Боденштейна и Н. Н. Семенова [7].

² Формальное введение понятия константы скорости многоступенчатой реакции в случае нескольких значений M^j может приводить к дробному порядку реакции (дробные значения ν_i в (2а)). Этот хорошо известный в химии факт получил недавно применительно к колебательной релаксации и диссоциации молекул название «эффекта разбавления» (dilution effect) [8–10].

По аналогии с известным определением коэффициента ударной рекомбинации заряженных частиц, зависящего от концентрации атомов среды, условимся называть α_{1m} и α_{m1} коэффициентами скоростей реакции. Из сравнения (23) с (17) следует

$$\alpha_{1m} = 1/z_1 R, \quad \alpha_{m1} = 1/z_m R, \quad (24)$$

$$\alpha_{1m}/\alpha_{m1} = K_{1m}. \quad (25)$$

Таким образом, отношение коэффициентов скоростей прямого и обратного направлений многоступенчатой реакции (II) равно ее константе равновесия. Если во всех одноступенчатых реакциях, вносящих заметный вклад в общее «сопротивление» цепи, участвуют одинаковые частицы среды, то константе равновесия равно также, и отношение констант скоростей прямого и обратного направлений многоступенчатой реакции.

Соотношения (32), (25), так же как и (12), являются следствием равновесности среды. Они выполняются независимо от того, равновесны или не равновесны заселенности промежуточных продуктов реакции.

Приведем выражение (21) константы скорости многоступенчатой реакции (II) в случае, когда предэкспоненциальные множители $\chi_i(T)$ статистических сумм (15) различаются только постоянными статистическими весами g_i :

$$k_{1m} = \left[\sum_{i=1}^{m-1} (g_1/g_{i+1}) e^{E_{i+1}/T} / k_{i+1,i} \right]^{-1}. \quad (26)$$

Формула (26) определяет, например, константу скорости ударной ионизации атомов в однокомпонентных атомарных газах с пренебрежимо малой концентрацией свободных электронов в приближении одноквантовой последовательности возбуждения нескольких низших электронных уровней, имеющем смысл при высоких температурах ($T \sim I/20$, где I — потенциал ионизации атома¹), и константу скорости диссоциации двухатомных молекул в однокомпонентной атомарной среде с одноквантовыми колебательными переходами в качестве промежуточных ступеней реакции. В случае диссоциации, кроме того, все предэкспоненциальные множители статистических сумм промежуточных этапов реакции (колебательно возбужденных состояний молекулы) одинаковы с точностью до слабой зависимости момента инерции от номера колебательного уровня. С этой точностью из (21) следует известное выражение для константы скорости диссоциации² двухатомных молекул [12—15] в одноатомном газе

$$k_{1m} = \left(\sum_{i=1}^{m-1} e^{E_{i+1}/T} / k_{i+1,i} \right)^{-1}. \quad (27)$$

В общем случае многоступенчатой реакции $A_1 + M \rightleftharpoons A_m + M$ возможны одноступенчатые реакции $A_i + M \rightleftharpoons A_k + M$ для произвольных значений i и k из последовательности 1, 2, ..., m .

Для анализа отношений констант (или коэффициентов) скоростей многоступенчатой реакции удобно использовать аналогию уравнения (14) с законом Ома и сопоставить кинетическую схему реакции с эквивалентной электрической, где каждому значению i или k указанной вы-

¹ Оценка области высокотемпературного приближения для константы скорости ионизации атомным ударом следует из сравнения эффективных сечений возбуждения основного и первых возбужденных состояний атома аналогично тому, как это сделано в [11] при определении границы приближения мгновенной ионизации атомов электронами.

² Скорость диссоциации обычно представляют в виде произведения константы скорости на концентрации частиц среды и всех, а не только невозбужденных, молекул. При такой нормировке константу скорости (26) следует разделить на отношение числа всех молекул к числу молекул в основном состоянии, примерно равное колебательной статистической сумме.

ше последовательности соответствует точка. Любые две точки i и k соединены проводником, сопротивление R_{ik} которого определено выражением

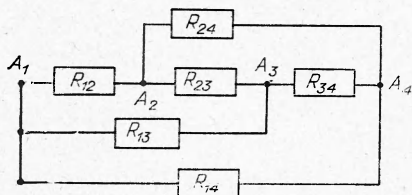
$$R_{ik} = \left(\sum_j k_{ik}^j z_k [M^j] \right)^{-1},$$

где k_{ik}^j — константа скорости одноступенчатой реакции



Эквивалентная схема реакции с двумя промежуточными ступенями A_2 и A_3 показана на рисунке.

Любая совокупность последовательно и параллельно соединенных сопротивлений, связывающая две точки (в данном случае точки 1 и m)



Эквивалентная схема реакции $A_2 \rightarrow A_4$ с промежуточными ступенями A_2 и A_3 .

электрической цепи, как известно, равнозначна некоторому одному сопротивлению R^* , связывающему эти же точки. Следовательно, зависимость суммарной скорости многоступенчатой реакции J_{1m} от разности «потенциалов» выражается формулой

$$J_{1m} = (X_1 - X_m) / R^*, \quad (28)$$

которая с точностью до величины «сопротивления» совпадает с (14) и (17).

Отсюда непосредственно следует, что отношение коэффициентов скоростей α_{1m} и α_{m1} любой многоступенчатой реакции в равновесной среде равно константе равновесия реакции и определяется формулой (25). Выражения для коэффициентов скоростей реакции получаются соответственно из (24) при замене R на R^* . Если во всех одноступенчатых реакциях участвуют одинаковые частицы среды (одинаковые значения $[M]$), то многоступенчатая реакция характеризуется независимыми от $[M]$ константами скоростей, которые связаны с «сопротивлением» R^* формулами

$$k_{1m}^* = [M] / R^* z_1, \quad k_{m1}^* = [M] / R^* z_m$$

и удовлетворяют аналогичному (22) соотношению

$$k_{1m}^* / k_{m1}^* = K_{1m}. \quad (29)$$

От конкретной схемы реакции зависит только величина «сопротивления» R^* и его связь с константами скоростей одноступенчатых реакций, которая может выражаться весьма громоздкими формулами.

Диффузионное приближение. Уравнение Фоккера — Планка. Если энергии $E_{i+1} - E_i$ соседних ступеней реакции¹ много меньше T и если вероятны только такие одноступенчатые реакции, для которых $E_{i+1} - E_i \ll T$, то от разностного соотношения (14) можно перейти к дифференциальному, заменив $X_{i+1} - X_i$ на $(E_{i+1} - E_i) dX/dE$. При этом формулы (12), (22), (25) и (29) для отношения констант или коэффициентов скоростей реакции, которые вообще не зависят от величины интервалов $E_{i+1} - E_i$, очевидно, остаются в силе. Изменяются лишь выражения для констант (или коэффициентов) скоростей реакции; в частности, суммы по i в формулах типа (17) и (21) после учета всех параллельных и последовательных путей реакции переходят в интегралы по энергии E .

«Сила тока», связанного с одноступенчатой реакцией $A_i + M \rightleftharpoons A_k + M$, согласно (14), выражается в виде

$$J_{ik} = \frac{X_i - X_k}{R_{ik}}, \quad \frac{1}{R_{ik}} = z_k \sum_j k_{ik}^j [M^j]. \quad (30)$$

¹ Ступени реакции занумерованы в порядке возрастания энергии E .

Такой же «ток» в точке k дает реакция $A_p + M \rightleftharpoons A_{p+k-i} + M$ при любом¹ значении p , расположенном между i и k . Число таких точек p равно $\varphi(E_k) |E_k - E_i|$, где $\varphi(E_k)$ — число всех промежуточных состояний реакции в единичном интервале энергии. Умножая (30) на указанное число точек и заменяя $X_i - X_k$ на $(E_i - E_k) \frac{dX}{dE}$, находим суммарную «силу тока» в точке k при фиксированной величине интервала $k-i$

$$J_{ik} = \frac{\varphi(E_k)}{R_{ik}} \frac{dX}{dE} (E_k - E_i)^2. \quad (31)$$

(Направление «тока» J_{ik} считается положительным, если $E_k > E_i$.) Для вычисления полного «тока» в точке k выражение (31) нужно еще проинтегрировать по всем $i < k$. В результате получаем

$$J = -\frac{\varphi}{2} \langle (\Delta E)^2 \rangle z \frac{dX}{dE}, \quad (32)$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \sum_j \langle (\Delta E)_j^2 \rangle,$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv [M^j] \int_{-\infty}^{\infty} k_{ik}^j (E_k - E_i)^2 dE_i. \quad (33)$$

В формуле (32) опущен аргумент $E \equiv E_k$, от которого зависят все множители правой части (32). Коэффициент $1/2$ введен в (32) в связи с тем, что интегрирование (31) выполнено не по $E_i < E_k$, а по всем E_i . Величина $\langle (\Delta E)^2 \rangle$ имеет смысл среднего квадрата изменения E в единицу времени.

Интегрируя (32) при условии стационарности $J = \text{const}$, находим

$$J = \frac{X_0 - X_m}{2 \int_{E_0}^{E_m} z \varphi \langle (\Delta E)^2 \rangle dE}.$$

Это выражение отличается от (28) только тем, что роль «сопротивления» R^* теперь играет интеграл

$$R^* = 2 \int_{E_1}^{E_m} \frac{dE}{z \varphi \langle (\Delta E)^2 \rangle}. \quad (34)$$

Соответственно, константы скоростей двух направлений реакции (если $[M^j]$ в (33) имеет одно значение) или коэффициенты скоростей (если значений $[M^j]$ несколько) определяются формулами (21), (17) или (24), в которые в качестве R нужно подставить (43). Отношение констант или коэффициентов скоростей реакции, как уже отмечалось, не зависит от вида R и определяется формулой (22) или (25).

Переходя в (32) от «потенциалов» X к произведению концентраций f , согласно (14а), и учитывая зависимость (15) статистических сумм от номера ступеней реакции, выраженного через энергию E , получаем

$$J = -\frac{\varphi}{2} \chi \langle (\Delta E)^2 \rangle \left(\frac{d\Phi}{dE} + \frac{\Phi}{T} \right), \quad \Phi \equiv \frac{f}{\chi}. \quad (35)$$

Скорость реакции и градиент «потенциала» в пространстве энергии реакции E находятся в линейной зависимости (32), подобно которой связаны диффузионный поток и градиент концентрации диффундирующих частиц. По существу, движение системы по ступеням реакции представляет собой диффузионный процесс, но не в обычном пространстве, а в пространстве энергии реакции. Для описания развития такого

¹ Предполагается, что значения $k_{p,p+k-i}$ мало меняются в интервале $i \leq p < k$.

процесса во времени уравнение (32) или (35) следует дополнить уравнением непрерывности диффундирующего вещества

$$\text{ФХ} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial E} J.$$

Это уравнение с выражением для тока (35) относится к уравнениям типа Фоккера — Планка [16, 17], которыми описывается диффузионное движение системы в пространстве какой-либо обобщенной координаты или группы координат, усредненное по остальным координатам фазового пространства. Условие постоянства потока, используемое в теории констант скоростей реакций, соответствует стационарной диффузии¹.

Константы скоростей реакций в равновесной среде в диффузионном приближении вычислялись в работах Питаевского и Гуревича [20, 21] (электрон-ионная рекомбинация в среде атомов или электронов), Ступоченко и Сафарян [4] (диссоциация двухатомных молекул в легком инертном газе; см. также [22—25]), Бибермана, Воробьева и Якубова (ионизация атомов электронным ударом, см. обзор [26]), Далидчика и Саясова [27], Денисова и Кузнецова [28] (электрон-ионная рекомбинация в среде двухатомных молекул), Лондона и Кекка [29] (рекомбинация ионов при тройных столкновениях).

Взаимосвязь скоростей прямого и обратного направлений реакции в неравновесной среде

Двухтемпературный газ. Одной из практически интересных локально неравновесных сред, неравновесность которых поддерживается самим ходом реакции, является среда, состоящая из двух равновесных внутри себя подсистем. Неравновесность всей среды выражается лишь в том, что температуры этих подсистем различны. Разные температуры при определенных условиях могут иметь, например, подсистемы электронов и тяжелых частиц (атомов и ионов) в одноатомном газе или подсистемы колебательных и поступательных степеней свободы в молекулярном газе.

Если все ступени реакции и термодинамическое усреднение состояний исходного вещества и продуктов A_i обязаны взаимодействию реагирующих компонент только с одной из подсистем, то соотношения (24), (29) остаются в силе, но в качестве температуры среды в них нужно, конечно, подставить температуру этой подсистемы. Например, отношение констант скоростей ионизации атомов k_{12} и рекомбинации ионов k_{21} в электронной среде



равно

$$\frac{k_{12}}{k_{21}} = K_{(T_e)} \equiv 2 \left(\frac{m_e T_e}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \frac{z_{(T_e)}^+}{z_{(T_e)}}.$$

Здесь T_e — температура свободных и связанных электронов, $z_{(T_e)}$ и $z_{(T_e)}^+$ — электронные статистические суммы атома и иона. Величина $K_{(T_e)}$ есть ни что иное, как константа равновесия реакции (VI) в рассматриваемых неравновесных условиях, $T_e \neq T$. Поскольку атомы и ио-

¹ Применительно к химическим реакциям диффузионная теория впервые сформулирована Крамерсом [18]. В ряде последующих работ дано более строгое обоснование теории и исследование границ ее применимости. Библиография и изложение диффузионной теории кинетики химических реакций содержится в книге Никитина [19].

ны имеют одинаковую температуру T , эта константа равновесия вообще не зависит от T . (Предэкспоненциальные множители статистических сумм исходного вещества и продуктов реакции (VI) зависят от двух температур, но отношение этих множителей содержит только температуру электронов.)

В работе [30] рассмотрена кинетика электронно-ионной рекомбинации с участием атома в качестве частицы среды M



при неравных температурах электронов T_e и атомов T . Имеются в виду достаточно низкие температуры, где реакция носит характер непрерывной диффузии слабо связанного электрона в пространстве энергии. Однако сама постановка такой задачи применительно к реакции (VII) может, по-видимому, представлять только методический интерес, потому что условие существования распределения Максвелла электронов с температурой, отличной от температуры атомов, и условие, при котором диффузионная рекомбинация идет по схеме (VII), а не (VI), противоречивы. Первое условие выражается неравенством

$$\tau_{ee} \ll \tau_{ea}, \quad (36)$$

где τ_{ee} и τ_{ea} — характерные времена установления распределения Максвелла в подсистеме электронов и в общей электронно-атомной системе соответственно. Второе же условие [21] прямо противоположно (36). Отвлекаясь от указанного противоречия и имея в виду чисто методическую сторону вопроса, отметим, что в [30] для коэффициента рекомбинации α реакции (VII) в двухтемпературном газе найдена зависимость $\alpha \sim T/(T_e^{7/2})$. Такой результат получается, если отличие температуры T_e от T учесть только при вычислении коэффициента диффузии [20]. Однако в уравнении Фоккера — Планка (35) для реакции (VII) должна входить температура среды всюду, а не только в коэффициент диффузии. Температура электронов при этом фигурирует лишь в граничном условии в точке $E=0$. Можно показать, что правильный результат имеет вид ($\alpha = aT/T_e^{3/2}$) с коэффициентом a , найденным в работе Питаевского [20] для случая $T=T_e$.

Взаимосвязь кинетики двух направлений реакции несколько более сложна, если последовательность ступеней реакции разделена границей $i=k$ или узкой полосой Δk , по одну сторону которой роль среды играет подсистема 1, а по другую — подсистема 2. Например, вследствие разной для электронного и атомного удара зависимости эффективного сечения возбуждения атома от энергии исходного состояния этого атома¹ при некоторых относительных концентрациях свободных электронов переходы по нижним уровням атома при достаточно высоких температурах могут быть обусловлены в основном электронными, а ионизация возбужденных частиц — атомными ударами. Статистические суммы z_i исходного вещества $i=1$, промежуточного вещества на указанной границе $i=k$ и конечных продуктов реакции $i=m$, определенные в однотемпературном газе формулами (12) и (15), в рассматриваемых условиях имеют вид:

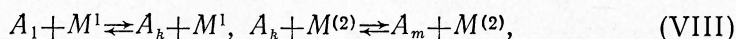
$$z_1 = \chi_1, \quad z_e = \chi_e e^{-E_k/T_1}, \quad z_m = \chi_m \exp \left[\frac{E_k - E_m}{T_2} - \frac{E_k}{T_1} \right], \quad (37)$$

где T_1 и T_2 — температуры подсистем 1 и 2.

В качестве аргумента в предэкспоненциальные множители χ_e , χ_m нужно подставить температуру той подсистемы, взаимодействие с кото-

¹ Очень сильная зависимость эффективного сечения дальнейшего возбуждения от электронной энергии исходного состояния атома имеет место, если в процессе столкновения медленных атомов не происходит пересечения термов исходного и конечного состояний.

рой приводит к термодинамическому усреднению заселенностей состояний A_i . Поскольку, однако, зависимость множителей χ_i от температуры относительно невелика, и температуры подсистем обычно не различаются по порядку величины, аргументом χ_i в удовлетворительном приближении может быть любая из двух температур. Представив реакцию $A_1 + M \rightleftharpoons A_m + M$ в виде двух последовательных многоступенчатых реакций



нетрудно получить следующие выражения для коэффициентов скоростей реакции α_{1m} , α_{m1} и для их отношения

$$\alpha_{1m} = \frac{\alpha_{1k} \alpha_{km}}{\alpha_{k1} + \alpha_{km}}, \quad \alpha_{m1} = \frac{\alpha_{mk} \alpha_{k1}}{\alpha_{k1} + \alpha_{km}}. \quad (38)$$

Учитывая, что для каждой из реакций (VIII) справедливы формулы типа (24), находим

$$\alpha_{1m}/\alpha_{m1} = z_m/z_1, \quad (39)$$

где z_1 и z_m определены формулами (37). Заметим, что поскольку в реакции (VIII) величина $[M^j]$ характеризуется по крайней мере двумя значениями j , отношение коэффициентов (39) не может быть сведено к соответствующему отношению констант скоростей реакций, исключая случаи $\alpha_{k1} \gg \alpha_{km}$ или $\alpha_{k1} \ll \alpha_{km}$.

Формулу (39) можно представить в виде

$$\frac{\alpha_{1m}}{\alpha_{m1}} = K_{1m}(T_2) e^{E_k \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (40)$$

где $K_{1m}(T_2)$ — константа равновесия реакции при температуре T_2 . Если χ_1 , χ_k и χ_m зависят от температуры T_1 или от разных температур, то формула (40) верна с точностью до слабой зависимости χ_m/χ_1 , χ_k от разностей температур, которые, как уже отмечалось, обычно невелики. Примерно с такой же точностью, как и (40), отношение коэффициентов реакции можно представить также в виде произведения констант равновесия реакций (VIII)

$$\frac{\alpha_{1m}}{\alpha_{m1}} = K_{1k}(T_1) K_{km}(T_2). \quad (41)$$

Отношение коэффициентов скоростей реакции (40), (41) в отличие от (25) зависит от двух температур. Правая сторона равенств (40), (41) с возможной отмеченной выше небольшой неточностью предэкспоненциального множителя представляет собой, как нетрудно убедиться, константу равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_m$ в двухтемпературной среде. Таким образом, в рассматриваемой двухтемпературной среде, как и в термодинамически равновесных средах, отношение коэффициентов скоростей реакций равно ее константе равновесия, зависящей от параметров, характеризующих состояние среды.

В случае $\alpha_{k1} \gg \alpha_{km}$ формулы (38) переходят в

$$\alpha_{1m} = K_{1k}(T_1) \alpha_{km}, \quad \alpha_{m1} = \alpha_{mk}. \quad (42)$$

Кроме того, в этом случае скорость реакции не зависит от $[M^1]$ и, следовательно, от коэффициентов α_{1m} , α_{m1} можно перейти к константам скоростей реакций согласно соотношениям

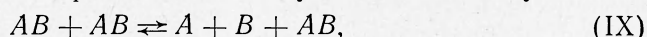
$$\begin{aligned} k_{1m} &= K_{1k}(T_1) \alpha_{km}/[M^{(2)}], \\ k_{m1} &= \alpha_{mk}/[M^{(2)}]. \end{aligned} \quad (43)$$

причем

$$\frac{k_{1m}}{k_{m1}} = K(T_2) e^{E_k \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}. \quad (44)$$

Формулы (42), (43) соответствуют равновесию быстрой реакции $A_1 \rightleftharpoons A_k$ при температуре T_1 , которое существует в процессе медленной суммарной реакции (VIII).

Формулы (43) и (44), например, применимы к константам скоростей реакций диссоциации и рекомбинации двухатомных молекул



если температура поступательного движения атомов и молекул равна T_2 , а колебательная энергия молекул E распределена при $E \leq E_k$ по Больцману [31, 32] с температурой T_1 ¹. Положение границы E_k для реакции (IX), выраженное через частоту колебаний ω_k молекулы на уровне k , мало зависит от конкретных свойств молекул и определяется [32] условием $\omega_k/\omega_1 \approx 0,7-0,8$. Однако абсолютная величина E_k зависит от сорта молекул.

Экспериментальное доказательство того, что колебательная температура в процессе диссоциации двухатомных молекул в сильных ударных волнах не равна температуре поступательного и вращательного движения частиц, и исследование кинетики диссоциации в таких условиях выполнено в работах Лосева, Генералова, Овечкина, Яловика и Максименко [34—38]. Результаты исследований [34—38] согласуются как в качественном, так и в количественном отношении с теоретическим анализом этих явлений [31, 32].

Одна из интересных возможностей дальнейшего экспериментального изучения кинетики реакции (IX) связана с независимой от температуры поступательного движения вариацией колебательной температуры путем введения в газ, сжатый ударной волной, каких-либо дополнительных источников колебательной энергии. Опыты такого рода позволили бы, в частности, уточнить параметр E_k в соотношении (44), определяющем константу скорости рекомбинации при любых температурах T_1 и T_2 , если известна константа скорости диссоциации в какой-нибудь одной точке на плоскости T_1, T_2 .

Влияние нарушения распределения Максвелла на отношение констант скоростей прямого и обратного направлений реакции. Связь между константами скоростей одноступенчатой реакции (3) характеризует кинетику реакции в термодинамически равновесной среде. Если среда, в которой происходит реакция, неравновесна, формула (3) становится бессодержательной. Это ясно уже из того, что температура имеет определенный смысл только для равновесных состояний среды. Из сказанного следует также, что к случаю термодинамически неравновесных сред неприменимы и соотношения (22), (25), (29) для многоступенчатых реакций. Что касается самих констант скоростей реакции, то они могут иметь смысл и применительно к реакциям в неравновесных средах. Для этого нужно, чтобы неравновесная функция распределения среды была стационарной или чтобы ее изменение во времени было достаточно медленным по сравнению со скоростью реакции. В таких случаях отношение констант скоростей реакции зависит не от температуры (или не только от температуры), а от конкретных значений внешних параметров, за счет которых обеспечивается стационарность неравновесной функции распределения. Такими параметрами могут быть, например, внешнее электрическое или электромагнитное поле. К внешним усло-

¹ Применительно к реакции (IX) формула (44) в несколько иной записи получена Оспиным [33] для модели обрезанного гармонического осциллятора (E_k равно энергии диссоциации).

виям, от которых могут зависеть константы скоростей реакций, следует отнести и сильную пространственную неоднородность системы, приводящую к явлениям переноса. Вопрос о вычислении констант скоростей реакций во внешних полях или при каком-либо ином возмущении системы, кроме действия самой реакции, выходит за рамки данного обзора. Отметим лишь то очевидное обстоятельство, что выход излучения возбужденных атомов (молекул) за пределы системы замедляет ионизацию (диссоциацию), ускоряет рекомбинацию и приводит к тому, что стационарный уровень ионизации (диссоциации) газа оказывается меньше равновесного. Обратная картина имеет место при действии на систему сильного электрического поля или внешнего светового потока в соответствующем диапазоне длин волн.

Решение ряда задач о функции распределения электронов и о кинетике возбуждения и ионизации атомов электронным ударом во внешнем электрическом или электромагнитном поле можно найти в книге Грановского [39], в обзоре Кагана [40] и в работах [41—43]. Влияние лучистых потерь оптически тонкого слоя газа на скорость электронно-ионной рекомбинации и ионизации атомов исследовалось в работах Бейтса и др. [44—46] и Коллинза [47] и в работах Бибермана, Воробьева и Якубова (модифицированное диффузионное приближение, в котором учитывается непрерывная диффузия электрона в пространстве энергии при малых и дискретная структура уровней атома при больших энергиях связи электрона, см. обзор [26]).

Наряду с классическим методом получения атомов и радикалов облучением газа электромагнитными квантами видимого и ультрафиолетового диапазона длин волн (фотолиз) в последнее время в связи с развитием лазерной инфракрасной спектроскопии стали актуальными вопросы оптической накачки колебательной энергии. Влияние оптических источников колебательного возбуждения и фотодиссоциации колебательно возбужденных молекул на скорость диссоциации газа теоретически изучалась в работах Гордиеца, Осипова и Шелепина (см. обзор [48]) и Сафарян [49]. В этих же работах указаны некоторые экспериментальные исследования по этой теме.

Соотношения типа (3), (22), (25) и (29) с зависящей от температуры константой равновесия имеют смысл в качестве отправной точки анализа и для реакций в неравновесных средах, если нарушение равновесия в целом невелико. Малость отклонения от равновесия может выражаться либо в том, что функция распределения среды немного отличается от равновесной при всех энергиях, либо в том, что она сильно неравновесна лишь в некотором ограниченном интервале энергии, которому соответствует относительно малая часть фазового пространства, занятого средой. Например, в процессе термической ионизации атомов электронами (VI) при высоких температурах (T больше $1/20$ потенциала ионизации атома [11]), функция распределения электронов существенно меньше равновесной лишь при энергиях, достаточных для возбуждения атома. Неравновесность распределения связана с тем, что электроны с энергией, большей энергии возбуждения атома E_2 , быстро теряют ее при неупругих столкновениях с атомами. Эти потери лишь частично восполняются за счет упругих электрон-атомных и электрон-электронных столкновений. Неполная компенсация потерь происходит потому, что кинетическая энергия атомов передается электронам сравнительно медленно вследствие сильного различия масс частиц, а интенсивность взаимодействия электронов друг с другом тоже достаточно мала, если мала относительная концентрация электронов s . Отношение числа электронов с энергией $E > E_2$ к полному их количеству при температурах $T \ll E_2$ экспоненциально мало, но именно этим отношением и определяется в основном константа скорости возбуждения и ионизации. Электроны с энергией, меньшей E_2 , в процессе рассматриваемой

реакции характеризуются функцией распределения, близкой к равновесной с температурой электронов [11] (случай больших c) или с температурой атомов [50] (случай малых c).

Константу скорости одноступенчатой или многоступенчатой реакции в подобных случаях малого нарушения равновесия среды удобно представить в виде равновесного значения этой константы, умноженного на некоторый коэффициент $\Pi(T, N_i)$, зависящий от температуры и от концентраций реагирующих компонент, отличие которого от единицы связано с нарушением равновесия среды в процессе реакции. Существенно, что константы скоростей прямого и обратного направления реакции определяются, вообще говоря, различными частями функции распределения. Так, для эндотермического направления реакции важна лишь та часть функции распределения, которая соответствует надпороговому значению энергии. Поэтому поправочные множители $\Pi(T, N_i)$ к константам скоростей двух направлений реакции, вычисленные даже с одной и той же функцией распределения, соответствующей заданному неравновесному составу газа, различны. Кроме того, вид неравновесной функции распределения среды зависит от направления реакции. Например, если реакция (VI) идет преимущественно в сторону ионизации, то число электронов с энергией $E > E_2$, как уже отмечалось, меньше равновесного, и это приводит к соответствующему уменьшению константы скорости ионизации ($\Pi < 1$). При обратном направлении реакции число таких электронов больше равновесного (имеется в виду равновесие Максвелла при заданном общем количестве свободных электронов), но при рекомбинации роль этих высокоэнергетических электронов не существенна. Поэтому константы скорости ионизации k и рекомбинации k' реакции (VI) удовлетворяют соотношениям

$$k = \bar{k}(y) \Pi(y, c, \bar{c}), \quad k' = \bar{k}'(y), \\ k/k' = \Pi(y, c, \bar{c}) K(y).$$

Здесь $y = T_e$ при больших и $y = T$ при малых относительных концентрациях электронов c ; \bar{k} и \bar{k}' — равновесные значения k и k' соответственно; \bar{c} — равновесное значение c ; $K(y)$ — константа равновесия реакции (VI). Если реакция (VI) сильно необратима (т. е. состав газа далек от равновесного, $c \ll \bar{c}$), то Π зависит только от y и c . Константа скорости ионизации k реакции (VI) при $y = T_e$ и различных зависимостях эффективного сечения возбуждения атома от энергии электрона с учетом нарушения распределения Максвелла электронов вычислялась в работах [51—53]. Коэффициент $\Pi(y, c)$ в практически наиболее интересном случае линейной пороговой зависимости эффективного сечения возбуждения атома от энергии электрона для реакции (VI) вычислен в [11] и [50] соответственно при больших ($y = T_e$) и при малых ($y = T$) относительных электронных концентрациях.

Вследствие сильной зависимости коэффициента Π от степени нарушения ионизационного равновесия (т. е. от разности X_1/X_2), скорость одноступенчатой реакции возбуждения атома определяем при высоких температурах ($20 T \gg I$, [11]), и скорость всей реакции ионизации (VI) нельзя выразить в виде линейного соотношения типа (14) с величиной $k_{12}z_2$, которая не зависела бы от $X_1 - X_2$. Исключения составляют предельные случаи сильно необратимой реакции $X_1 \gg X_2$ и малого отклонения от ионизационного равновесия $|X_1 - X_2| \ll X_1$, а также случай очень больших концентраций электронов (почти полная однократная ионизация). В первом из этих случаев J_{12} определяется вместо (14) выражением (с равновесным значением $k_{21}z_2$), а во втором и третьем случаях остается справедливой формула (14).

$$J_{12} = \Pi(y, c) k_{21} z_2 X_1$$

Заключение

1. Понятие констант (коэффициентов) скоростей взаимно обратных направлений реакции в идеальном газе (или в идеальном растворе) и вопрос об их связи с константой равновесия имеют определенный смысл при выполнении соответственно следующих двух условий: а) течение реакции в каждом из двух направлений таково, что скорость изменения концентраций промежуточных продуктов мала по сравнению со скоростью реакции, б) реакция происходит в среде, состояние которой либо термодинамически равновесно, либо достаточно близко к таковому. В указанных условиях отношение констант (коэффициентов) скоростей двух направлений реакции равно ее константе равновесия, вычисленной при температуре среды. Эта закономерность свойственна не только одноступенчатым, но и сложным многоступенчатым реакциям.

2. Отношение констант (коэффициентов) скоростей взаимно обратных направлений реакции в пространственно-однородной среде, состояние которой характеризуется двумя различными температурами подсистем (T_1 и T_2), равно «константе» $K(T_1, T_2)$, характеризующей равновесие реакции в такой не полностью равновесной среде.

3. Если равновесие среды существенно нарушается в процессе самой реакции, то состояние среды в общем случае зависит (причем, не только в количественном, но и в качественном отношении) от направления реакции. При этом отношение констант (коэффициентов) скоростей реакции уже не является термодинамической характеристикой среды.

*Поступила в редакцию
28/V 1973*

ЛИТЕРАТУРА

1. O. K. Rice. J. Phys. Chem., 1965, **67**, 7, 1733.
2. N. S. Snider. J. Chem. Phys., 1965, **42**, 2, 548.
3. А. И. Осипов. ТЭХ, 1966, **2**, 5, 649.
4. Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян. ТЭХ, 1966, **2**, 6, 783.
5. Ю. Л. Климонтович. ЖЭТФ, 1967, **52**, 5, 1233.
6. Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов. ЖЭТФ, 1969, **56**, 6, 1992.
7. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
8. S. R. Yarn. J. Chem. Phys., 1966, **44**, 4, 1378.
9. D. C. Iardy, B. S. Rabinowitch. J. Chem. Phys., 1968, **48**, 1282.
10. J. H. Kiefer. J. Chem. Phys., 1972, **57**, 5, 1938.
11. Ю. П. Денисов, Н. М. Кузнецов. ПМТФ, 1971, **2**, 32.
12. Е. Е. Никитин. Докл. АН СССР, 1958, **119**, 3, 526.
13. E. Montroll, K. E. Shuler. Advances in Chemical Physics, 1958, **1**, 361.
14. B. Widom. J. Chem. Phys., 1961, **34**, 2050.
15. А. И. Осипов, Е. В. Ступоченко. УФН, 1963, **79**, 1, 81.
16. Л. Э. Гуревич. Основы физической кинетики. М., Гостехиздат, 1940.
17. М. А. Леонтович. Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1944.
18. H. A. Kramers. Physica, 1940, **7**, 284.
19. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
20. Л. П. Питаевский. ЖЭТФ, 1962, **42**, 5, 1326.
21. А. В. Гуревич, Л. П. Питаевский. ЖЭТФ, 1964, **46**, 4, 1281.
22. T. Vak, J. Lesowitz. Disc. Farad. Soc., 1962, **33**, 189.
23. T. Vak, J. Lesowitz. Phys. Rev., 1963, **131**, 1138.
24. J. C. Keck, G. Carriker. J. Chem. Phys., 1965, **43**, 2284.
25. С. А. Лосев. Докт. дисс. Институт механики МГУ, 1969.
26. Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов. УФН, 1972, **107**, 3, 353.
27. Ф. И. Далидчик, Ю. С. Саясов. ЖЭТФ, 1965, **49**, 7, 302; 1967, **52**, 1592.
28. Ю. П. Денисов, Н. М. Кузнецов. ЖЭТФ, 1971, **61**, **12**, 2298.
29. S. London, J. C. Keck. J. Chem. Phys., 1968, **48**, 1, 374.
30. В. А. Абрамов. Опт. и спектр., 1965, **18**, 6, 974.

31. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 5, 1097.
32. Н. М. Кузнецов. ТЭХ, 1971, 7, 1, 22.
33. А. И. Осипов. ТЭХ, 1966, 2, 5, 649.
34. Н. А. Генералов, В. Я. Овечкин. ТЭХ, 1968, 4, 6, 829.
35. В. Я. Овечкин. Канд. дисс., Институт механики МГУ, 1970.
36. С. А. Лосев, М. С. Яловик. Химия высоких энергий, 1970, 4, 3, 202.
37. М. С. Яловик. Канд. дисс., Институт механики МГУ, 1972.
38. В. А. Максименко. Канд. дисс., Физический факультет МГУ, 1972.
39. В. Л. Грановский. Электрический ток в газе. М., «Наука», 1971.
40. Ю. М. Каган. В сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы». Л., «Наука», 1970.
41. В. Н. Сошников, В. С. Трехов. ЖТФ, 1967, 37, 1414.
42. А. И. Луковников, Е. С. Трехов, Е. П. Фетисов. В сб. «Физика газоразрядной плазмы». Вып. 2, М., Атомиздат, 1969.
43. В. И. Мышенков, Ю. П. Райзер. ЖЭТФ, 1971, 61, 5, 1882.
44. D. R. Bates, A. E. Kingston, R. W. P. McWhirter. Proc. Roy. Soc., 1962, A267, 297.
45. Д. Бейтс, А. Далгарно. В сб. «Атомные и молекулярные процессы». М., «Мир», 1964.
46. D. R. Bates, S. P. Khare. Proc. Phys. Soc., 1965, 85, 231.
47. C. Collins. Phys. Rev., 1969 177, 1, 254.
48. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов и др. УФН, 1972, 108, 4, 655.
49. М. Н. Сафарян. ТЭХ, 1972, 8, 3, 322; 8, 4, 445.
50. Ю. П. Денисов, Н. М. Кузнецов. ПМТФ, 1971, 3, 6.
51. K. Wojaszek. Beiträge Plasmaphysik, 1965, 5, 3.
52. К. Н. Ульянов. ТВТ, 1966, 4, 3, 314.
53. Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов. ТВТ, 1968, 6, 3, 369.

УДК 539.196

О ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ОТСУТСТВИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ

О. П. Шаталов

(Москва)

В работе [1] было установлено, что при температурах выше пяти-шести тысяч градусов значения констант k_g скорости реакций $O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$ и $O_2 + O \rightarrow O + O + O$ оказываются такими, что предэкспоненциальный множитель в k_g характеризуется сильной отрицательной температурной зависимостью. Поскольку при высоких температурах характерные времена возбуждения колебаний и диссоциации сближаются [2], можно ожидать, что обнаруженное явление связано с незавершенностью процесса колебательного возбуждения к моменту начала диссоциации. Для проверки этого предположения на ударной трубе с внутренним диаметром 493 мм [3, 4] был поставлен эксперимент по непосредственному измерению значений колебательной температуры диссоциирующего молекулярного кислорода.

Исследование диссоциации кислорода проводилось методом абсорбционной спектроскопии.

Для регистрации поглощения нагретого кислорода за фронтом ударной волны были использованы вводимые внутрь трубы вставки, ограничивающие длину оптического пути в газе. Плоская поверхность вставок была ориентирована параллельно потоку, что способствовало уменьшению возмущений, возникающих в потоке между вставками. В центре вставок имелись ориентированные поперек потока щели (размер щелей 1×18 мм), закрытые кварцем, сквозь которые проходило излучение импульсных ламп. Расстояние между двумя горизонтально расположенными вставками ~ 100 мм, расстояние между двумя верти-