

Полученные результаты могут быть использованы как при расчете характеристик СО-лазеров, так и при расчете параметров разделения изотопов углерода в химических реакциях, протекающих в термодинамически неравновесных условиях [12].

Поступила 15 XII 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
2. Второва Н. Е., Долинникова В. И., Лобанов А. Н., Сучков В. Ф., Урин Б. М. Теоретическое исследование кинетики и энергетических характеристик электроионизационных лазеров.— Труды ФИАН, 1980, т. 116.
3. Sharma R. D., Brau C. A. Energy transfer in molecular collisions.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, N 2.
4. Sharma R. D. Near-resonant vibrational energy transfer among isotopes of CO₂.— Phys. Rev., 1969, vol. 177, N 1.
5. Tam W. G. Long range force vibrational energy transfer.— Chem. Phys. Lett., 1972, vol. 15, N 1.
6. Tam W. G. Vibrational energy transfer probabilities due to Coulomb interaction.— Canad. J. Phys., 1972, vol. 50, N 9.
7. Ormonde S. Vibrational relaxation theories and measurements.— Rev. Modern Phys., 1975, vol. 47, N 1.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Справочник под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1978.
9. Акулиничев В. М., Нецименко Ю. П. Расчет констант скоростей колебательно-колебательного обмена энергией.— Инф. бюл. по хим. промышленности, 1979, № 5.
10. Powell H. T. Vibrational relaxation of carbon monoxide using a pulse discharge. II. $T = 100, 300, 500$ K.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, N 6.
11. Wolk G. L., Weston R. E., Flynn G. W. Vibrational energy transfer between ¹²C¹⁶O and ¹³C¹⁶O.— Chem. Phys. Lett., 1980, vol. 74, N 3.
12. Акулиничев В. М., Горшунов Н. М., Нецименко Ю. П. Расчет параметров разделения изотопов при реакциях окисления колебательно-возбужденных молекул азота в воздушном потоке.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 6.

УДК 530.16

О КОНСТАНТЕ РАВНОВЕСИЯ В ДИФFUЗИОННОЙ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. А. Решетняк, Л. А. Шелепин

(Москва)

Для построения диффузионной модели химической реакции важным является правильное определение областей на фазовой плоскости, соответствующих ее начальной и конечной стадиям. В случае [1] прохождения состоянием системы потенциального барьера с максимумом, значительно превышающим температуру среды, реакцию между частицами можно считать завершенной, если расстояние между ними больше координаты, отвечающей положению максимума потенциальной функции. Скорость реакции здесь определяется потоком плотности вероятности через «узкое место» — вершину потенциального барьера. В задаче о диссоциации двухатомной молекулы положение несколько иное. Потенциальная функция $U(x)$ взаимодействия атомов в молекуле (ее основной электронный терм), начиная с некоторого расстояния x_1 , принимает постоянное значение, равное энергии диссоциации. Хотя при $x \geq x_1$ сила взаимодействия атомов исчезает и их можно считать свободными, было бы ошибкой утверждать, что реакция диссоциации завершается при удалении атомов на расстояние, равное x_1 , а ее скорость задается потоком в точке $x = x_1$. В работе [2] впервые применена модель Крамерса для расчета скоростей диссоциации двухатомных молекул и показано, что значения константы скорости, правильно согласующиеся с экспериментальными, определяются не потоком в точке $x = x_1$, а потоком в точке $x = l$, где l — некоторый параметр по порядку величины, равный длине свободного пробега частицы в среде. Однако в [2] параметр l не был строго определен.

Цель данной работы — рассмотрение задачи ассоциации атомов в двухатомную молекулу и определение константы равновесия для прямой и обратной реакций, из которой параметр l находится однозначно.

Так как для реагирующих частиц процесс установления равновесного максвелловского распределения по скоростям является более быстрым

по сравнению с процессом формирования больцмановского по координатам [2], рассмотрим уравнение Смолуховского на отрезке $[0, l]$:

$$(1) \quad \partial M_0 / \partial t + \partial M_1 / \partial x = 0, \quad M_1 = (\mu\gamma) \cdot \frac{1}{2} (KM_0 - T\partial M_0 / \partial x),$$

где $M_0(x, t)$ — плотность вероятности обнаружить атомы на расстоянии x в момент времени t ; $M_1(x, t)$ — поток плотности вероятности; $K(x) = -\partial U / \partial x$ — сила взаимодействия реагирующих атомов; μ — их приведенная масса; γ и T — коэффициент трения и температура окружающей среды.

Дополним уравнение (1) начальными и граничными условиями:

$$(2) \quad M_0(x, 0) = \delta(x - l);$$

$$(3) \quad M_1(0, t) = M_1(l, t) = 0,$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция.

Условие (2) означает, что реагирующие атомы в начальный момент времени находятся на расстоянии l , а условие (3) в точке $x = l$ соответствует «отражающей» границе, в то время как в задаче диссоциации [2] она была «поглощающей».

Процесс ассоциации атомов в молекулу будем полагать завершенным, если расстояние между ними становится меньше x_1 . При этом константа скорости рекомбинации равна потоку плотности вероятности в этой точке: $k = |M_1(x_1)|$.

Воспользуемся асимптотическим по времени решением уравнения (1), полученным в [2] с учетом граничного условия (3) в точке $x = 0$:

$$(4) \quad M_0 = f \exp\left(-\frac{U}{T}\right), \quad f = f_0 + \beta_1(x) \frac{df_0}{dt} + \dots,$$

$$\beta_1(x) = \frac{\mu\gamma}{T} \int_{x_0}^x \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x') dx', \quad g(x) = \int_0^x \exp\left(-\frac{U}{T}\right) dx',$$

где x_0 — расстояние между атомами в молекуле, соответствующее минимуму потенциальной функции $U(x)$; f_0 — некоторый параметр, зависящий от времени.

Граничное условие (3) в точке $x = l$ эквивалентно сохранению нормировки функции распределения

$$(5) \quad \int_0^l M_0(x, t) dx = 1.$$

Подставляя (4) в (5), находим дифференциальное уравнение первого порядка относительно f_0 , решая которое с начальным условием $f_0(0) = 0$, имеем

$$(6) \quad f_0 = g^{-1}(l) [1 - \exp(-t/\tau)],$$

где $\tau = g^{-1}(l) \int_0^l \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \beta_1(x) dx$ — характерное время ассоциации атомов в молекулу. Отсюда формула для потока плотности вероятности в точке $x = x_1$ имеет вид

$$(7) \quad M_1(x_1) = - \frac{g(x_1)}{\int_0^l \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \beta_1(x) dx} \exp(-t/\tau).$$

Для моментов времени $t \ll \tau$ поток (7) постоянен и задает константу скорости рекомбинации

$$(8) \quad k = \frac{T}{\mu\gamma} \frac{g(x_1)}{\int_0^l \exp\left(-\frac{U}{T}\right) dx \int_{x_0}^{\infty} \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x') dx'}$$

Рассмотрим сначала случай относительно низких температур среды, определяемых неравенством $\exp(-D/T)l \ll g(x_1)$, где D — энергия диссоциации молекулы.

Интеграл в числителе формулы (8) равен [2]

$$(9) \quad g(x_1) = \omega^{-1}(2\pi T/\mu)^{1/2},$$

где ω — частота колебания атомов в молекуле.

Для расчета интеграла в знаменателе (8) разобьем область интегрирования на три: $[0, x_0]$, $[x_0, x_1]$, $[x_1, l]$. Интеграл по первой области отрицателен, и его легко оценить по абсолютной величине сверху:

$$\left| \int_0^{x_0} dx \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \exp\left(\frac{U}{T}\right) \int_x^{x_0} x' dx' \right| = \frac{x_0^3}{3}.$$

Для интеграла по второй области справедлива оценка

$$\int_{x_0}^{x_1} dx \exp\left(-\frac{U}{T}\right) \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x) x < \frac{1}{2} x_1^2 g(x_1).$$

Интеграл по третьей области дает основной вклад в знаменателе (8) и равен

$$(10) \quad \int_{x_1}^l dx \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \int_{x_1}^l dx \left[\int_{x_0}^{x_1} \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x') dx' + \exp\left(\frac{D}{T}\right) g(x_1) (x - x_1) \right] = \\ = \exp\left(-\frac{D}{T}\right) l \int_{x_0}^{x_1} \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x) dx + g(x_1) \frac{l^2}{2} \simeq \frac{1}{2} l^2 g(x_1).$$

Подставляя (9), (10) в (8), получаем

$$(11) \quad k = 2T/(\mu\gamma l^2) = 2T\sigma^2 N^2/(\mu\gamma), \quad l = (\sigma N)^{-1}.$$

Поделив (11) на N^2 , найдем константу ассоциации, не зависящую от плотности частиц окружающей среды:

$$(12) \quad k_A = 2T\sigma^2/(\mu\gamma).$$

В области высоких температур, определяемых неравенством

$$\exp(-D/T)l \gg g(x_1),$$

оценки числителя (8) и интегралов знаменателя для областей $[0, x_0]$ и $[x_0, x_1]$ те же, что и для низких. Интеграл знаменателя по третьему отрезку $[x_1, l]$ вычисляется следующим образом:

$$(13) \quad \int_{x_1}^l dx \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \int_{x_1}^l dx \left\{ \int_{x_0}^{x_1} dx' \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x') + \right. \\ \left. + \exp\left(\frac{D}{T}\right) \int_{x_1}^l dx' \left[g(x_1) + \exp\left(-\frac{D}{T}\right) (x' - x_1) \right] \right\} =$$

$$= \exp\left(-\frac{D}{T}\right) l \int_{x_0}^{x_1} \exp\left(\frac{U}{T}\right) g(x) dx + g(x_1) \frac{l^2}{2} + \frac{l^3}{6} \exp\left(-\frac{D}{T}\right) \approx \frac{l^3}{6} \exp\left(-\frac{D}{T}\right).$$

Интеграл (13) дает основной вклад в знаменатель, и формула для скорости рекомбинации принимает вид

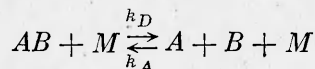
$$(14) \quad k_A = \frac{k}{N^2} = \frac{6NT\sigma^3}{l\mu\gamma\omega} \left(\frac{2\pi T}{\mu}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{D}{T}\right).$$

Сравнивая формулы (12) и (14), видим, что с переходом от сравнительно низких температур среды к высоким скорость рекомбинации атомов в двухатомную молекулу изменяет свою зависимость от частоты и колебаний молекулы, плотности N и температуры T окружающей среды.

Разделим теперь найденную в [2] скорость диссоциации двухатомной молекулы на скорость ассоциации и найдем константу равновесия. В результате как для низких температур, так и для высоких получаем одно и то же выражение:

$$(15) \quad \frac{k_D}{k_A} = \frac{\omega}{2\sigma} \left(\frac{\mu}{2\pi T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{D}{T}\right).$$

С другой стороны, константу равновесия реакции



можно получить также в виде отношения статистических сумм реагирующих частиц:

$$(16) \quad k_D/k_A = Z_A Z_B / Z_{AB}.$$

Заменим в (16) статсуммы классическими статистическими интегралами:

$$(17) \quad Z_A = \left(\frac{m_A T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \quad Z_B = \left(\frac{m_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2},$$

$$Z_{AB} = Z_i Z_R Z_V \exp\left(\frac{D}{T}\right) = \left[\frac{(m_A + m_B) T}{2\pi\hbar^2}\right]^{3/2} \frac{(2)_{AB} \mu x_0^2 T}{\hbar^2} \frac{T}{\hbar\omega} \exp\left(\frac{D}{T}\right),$$

$$(2)_{AB} = \begin{cases} 1, & A = B, \\ 2, & A \neq B, \end{cases}$$

где \hbar — постоянная Планка, а сумма энергий достаточно удаленных атомов принимается за нуль.

После подстановки (17) в (16) имеем

$$(18) \quad \frac{k_D}{k_A} = \frac{\omega}{2(2)_{AB} \pi x_0^2} \left(\frac{\mu}{2\pi T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{D}{T}\right).$$

Сравнивая (18) с (15), находим

$$(19) \quad \sigma = (2)_{AB} \pi x_0^2, \quad l = (\sigma N)^{-1},$$

где x_0 — равновесное расстояние между атомами в молекуле AB , поэтому σ по порядку величины совпадает с ее геометрическими размерами и предположение [2] о примерном равенстве параметра l длине свободного пробега в среде является правильным.

Для найденного значения (19) параметра l проведен расчет констант скоростей ряда химических реакций, и результаты сравнены с экспериментальными. Коэффициент трения оценивался по формуле [2]: $\gamma = \mu(\gamma_A/m_A + \gamma_B/m_B)$, $\gamma_i = 6\pi\eta r_i/m_i$, $i = A, B$, где η — коэффициент вязкости среды, значение которого в зависимости от температуры T приведено в [3]; r_i и m_i — радиус и масса i -й реагирующей частицы. Геомет-

Формула реакции (третья частица указывает состав окружающей среды)	Значения параметров, используемых для расчета: $T, K; \eta, \text{г}\cdot\text{см}^{-1}; \nu, \text{см}^{-1} (\nu=\omega/2\pi); r-x_0, \text{1 нм}$	Теоретическое значение константы $k_D, \text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	Экспериментальное значение константы [5] $k_D, \text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$
$\text{O}_2 + \text{Ar} = \text{O} + \text{O} + \text{Ar}$	$T=4000, \eta=5,5\cdot 10^{-4}$ $\nu=1580, r_0=0,06$ $x_0=0,12$	$k_D=1,4\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$	$k_D=(1-2,4)\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$
$\text{H}_2 + \text{Ar} = \text{H} + \text{H} + \text{Ar}$	$T=4300, \eta=6,16\cdot 10^{-4}$ $\nu=4400, r_{\text{H}}=0,03$ $x_0=0,074$	$k_D=0,8\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$	$k_D=2,3\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$
$\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H} + \text{H}_2$	$T=4300, \eta=2,35\cdot 10^{-4}$ $\nu=4400, r_{\text{H}}=0,03$ $x_0=0,074$	$k_D=2\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$	$k_D=8,2\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$
$\text{Br}_2 + \text{Ne} = \text{Br} + \text{Br} + \text{Ne}$	$T=4300, \eta=7,8\cdot 10^{-4}$ $\nu=323, r_{\text{Br}}=0,13$ $x_0=0,228$	$k_D=2\cdot 10^7$	$k_D=3,6\cdot 10^7$
$\text{I}_2 + \text{Ar} = \text{I} + \text{I} + \text{Ar}$	$T=4000, \eta=5,5\cdot 10^{-4}$ $\nu=214, r_{\text{I}}=0,133$ $x_0=0,267$	$k_D=1,2\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$	$k_D=1,5\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$
$\text{HCl} + \text{Ar} = \text{H} + \text{Cl} + \text{Ar}$	$T=3000, \eta^*=10^{-3}$ $\nu=2990, r_{\text{H}}=0,03$ $r_{\text{Cl}}=0,1, x_0=0,127$	$k_D=7,7\cdot 10^7$	$k_D=5,3\cdot 10^7$
$\text{N}_2 + \text{N}_2 = \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$T=3000, \eta^*=8\cdot 10^{-4}$ $\nu=2360, r_{\text{N}}=0,06$ $x_0=0,11$	$k_D=2\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$	$k_D=6,8\cdot 10^{15} \exp(-D/T)$

рические размеры частиц и параметры, характеризующие потенциал их взаимодействия, взяты из [4].

Результаты вычислений приведены в таблице. Звездочка над символом коэффициента вязкости означает, что он получен путем линейной экстраполяции экспериментальных данных [3] в область рассматриваемой температуры. Если принять во внимание, что на практике нередко требуется знать лишь порядок величины константы реакции, то соответствие между теоретическими и экспериментальными данными [5] сравнительно хорошее.

Поступила 27 X 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. Kramers H. A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions.— *Physica (The Hague)*, 1940, vol. 7, N 4.
2. Репетняк С. А., Шеленин Л. А. К диффузионной теории химических реакций.— *ПМТФ*, 1981, № 5.
3. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Киикоина. М.: Атомиздат, 1976.
4. Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. Л.: Химия, 1972.
5. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. Справочник. М.: Наука, 1970.

УДК 532.516

АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ НАВЬЕ — СТОКСА ДЛЯ ЗАДАЧИ О РАДИАЛЬНОМ ТЕЧЕНИИ ЖИДКОСТИ В ЗАЗОРЕ, ОБРАЗОВАННОМ ДВУМЯ ВРАЩАЮЩИМИСЯ ДИСКАМИ

П. И. Саньков, Е. М. Смирнов
(Ленинград)

Известные аналитические частные решения уравнений Навье — Стокса для задачи о течении жидкости между двумя дисками, вращающимися с одинаковой [1—2] или разными [3] угловыми скоростями, представляются в виде рядов по степеням безразмерных параметров, один из которых пропорционален угловой скорости вращения, а другой — средней по зазору величине радиальной скорости на данном радиусе. В настоящей работе решение задачи представляется в виде ряда только по степеням второго из безразмерных параметров. Множители при различных степенях выбранного параметра, являющиеся функциями поперечной координаты и параметра, характеризующего интенсивность вращения, находятся путем численного интегрирования последовательных систем обыкновенных дифференциальных уравнений. Полученное решение в нулевом приближении совпадает с известными автомодельными численными решениями уравнений Навье—Стокса для течения с нулевым радиальным расходом между двумя вращающимися дисками [4—5], а в целом пригодно для анализа течения в более широком по сравнению с решениями [1—3] диапазоне изменения параметров задачи. Подробно представлены результаты решения и сравнение с экспериментальными данными [6—7] в случае вращения дисков с одинаковыми скоростями.

1. Рассмотрим осесимметричное ламинарное течение вязкой несжимаемой жидкости в узком зазоре между двумя параллельными дисками, которые в общем случае вращаются с различными скоростями вокруг единой оси. Начало цилиндрической системы координат r, θ, z поместим в точку пересечения оси вращения с внутренней поверхностью одного из дисков, угловую скорость вращения которого положим равной величине ω . Внутренняя поверхность второго диска находится на расстоянии $z = h$ и вращается с постоянной угловой скоростью $\alpha\omega$ ($-1 \leq \alpha \leq 1$). На оси вращения в зазоре имеется источник (сток) жидкости заданной мощности $2\pi Q$.