

УДК 511.10

ВОПРОСЫ ТЕОРИИ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПАДА
ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА И КОНСТАНТА СКОРОСТИ
ДИССОЦИАЦИИ CO_2 ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Н. М. Кузнецов

(Москва)

Сформулированы уравнения, определяющие температуры колебаний и константу скорости распада многоатомных молекул с учетом быстрого обмена колебательными квантами. Уравнения существенно упрощаются, если различные группы осцилляторов имеют близкие температуры колебаний. В этом практически интересном случае для решения задачи в гармоническом приближении достаточно знать время колебательной релаксации и константу скорости мономолекулярного распада при больших плотностях. Количественные результаты получены для углекислого газа.

В процессе термической диссоциации отношение числа активных n^* , т. е. способных к спонтанному распаду, и неактивных n многоатомных молекул при больших плотностях газа сохраняется равновесным. В достаточно разреженном диссоциирующем газе отношение n^* / n меньше своего термодинамически равновесного значения и зависит от плотности.

Эти качественные закономерности, присущие любому газу, объясняются всеми теориями мономолекулярного распада (см., например, монографии [1, 2] и работу [3]), в которых в том или ином приближении рассматривается скорость поступательно-колебательного обмена энергией, но не учитывается обмен колебательными квантами.

Тем не менее имеются случаи, когда обмен колебательными квантами существенно влияет на кинетику диссоциации, и его необходимо учитывать для правильного описания процесса. Это прежде всего относится к однокомпонентным молекулярным газам. При столкновениях одинаковых молекул происходит относительно быстрый обмен колебательными квантами, который приводит к установлению колебательного равновесия (квазиравновесия) внутри групп одинаковых осцилляторов. Такое квазиравновесие существует и в течение процесса термического распада многоатомных молекул, так как скорость распада при любых плотностях не превышает скорости колебательной релаксации — процесса более медленного, чем обмен колебательными квантами.

Если заселенность колебательных уровней активной молекулы квазиравновесна, то неравновесное отношение n^* / n и пропорциональная ему константа скорости мономолекулярного распада выражаются через колебательные температуры групп осцилляторов. При этом вместо обычного, термодинамического соотношения для n^* / n выполняется более общее соотношение

$$n^* / n = f(T, T_1, T_2, \dots) \quad (0.1)$$

определенное зависимость n^* / n от температур осцилляторов T_i и от температуры поступательного движения T .

Строго говоря, область квазиравновесного распределения энергии каждой группы осцилляторов имеет верхнюю границу ε_1 , выше которой условие быстрого обмена колебательными квантами не выполняется вследствие сильной ангармоничности колебаний. (В случае двухатомных молекул этот вопрос подробно рассмотрен в [4]). Колебательные состояния активной молекулы могут располагаться как ниже (состояние I), так и выше (состояние II) границ ε_1 . Для молекул в состоянии I формула (0.1) справедлива при любых температурах. Для молекул в состоянии II истинное значение n^*/n несколько отличается от (0.1), что связано с нарушением квазиравновесного распределения при энергиях осцилляторов, больших ε_1 . Однако при достаточно высоких температурах [5], таких что

$$(\varepsilon / kT)^2 \tau_1 k \gg 1 \quad (0.2)$$

где τ_1 — время колебательной релаксации осцилляторов, имеющих наименьшую частоту колебаний, k — константа скорости распада ε — энергия разрываемой связи, отклонение n^* / n от своего равновесного значения в основном определяется сильным уменьшением квазиравновесных заселенностей колебательных уровней в окрестности

и ниже границ ε_1 . Отмеченное выше дополнительное изменение n^*/n при температурах, удовлетворяющих неравенству (0.2), является относительно малой поправкой.

Далее рассматривается кинетика мономолекулярного распада однокомпонентного газа при высоких температурах, удовлетворяющих неравенству (0.2), и соотношение (0.1) предполагается выполненным. Неравенство (0.2) обычно удовлетворяется при $kT/\varepsilon > (0.04 \div 0.06) - \ln \delta$, δ — отношение плотности газа к его нормальной плотности.

1. Уравнения, определяющие температуры колебаний и скорость мономолекулярного распада. Вычисление константы скорости мономолекулярного распада при выполнении соотношения (0.1) и при заданной температуре поступательного движения T сводится к определению зависимости константы скорости распада от температур колебаний и к вычислению этих температур с учетом всех положительных и отрицательных источников энергии.

Зависимость константы скорости мономолекулярного распада от температур колебаний в гармоническом приближении (k_1) и в приближении эргодической активной молекулы (k_2) определена в [6] и имеет соответственно вид

$$\begin{aligned} k_1 &= A \exp(-\varepsilon_a \sum \alpha_i^2 / k \sum \alpha_i^2 T_i) \\ k_2 &= A \exp(-\varepsilon_a / k T_m) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Здесь ε_a — энергия активации, A определено формулой Слетера [2]

$$2\pi A = \sqrt{\sum \alpha_i \omega_i^2 / \sum \alpha_i^2} \quad (1.2)$$

ω_i — циклические частоты колебаний, α_i — коэффициенты разложения координаты реакции по нормальным координатам, T_m — наибольшая температура из последовательности T_1, T_2, \dots .

Если реакция происходит без изменения спина, то входящая в (1.1) энергия активации равна энергии разрыва химической связи ε . Если реакция «запрещена по спину», и лимитирующей стадией реакции является изменение спина в точке пересечения термов, то энергия активации ε_a равна значению потенциала в точке пересечения и может быть как больше, так и меньше энергии связи. Предэкспоненциальный множитель в таких случаях значительно меньше определяемого формулой (1.2). Например, для реакций мономолекулярного распада синглетных молекул CO₂ (высокие температуры) и N₂O соответственно на CO и N₂ с образованием атома кислорода в триплетном состоянии найденные экспериментально [7, 8] константы скорости распада при больших плотностях k_a , при которых отношение n^*/n равновесно и $T = T_1, T_2, \dots$ имеют вид

$$k_\infty = A \exp(-\varepsilon_a / kT) \quad (1.3)$$

где $A = 10^{11.4}$ сек⁻¹, $\varepsilon_a = 110$ ккал/моль для CO₂ и $A = 10^{11.1}$ сек⁻¹, $\varepsilon_a = 59.5$ ккал/моль для N₂O. Соответствующие значения энергии связи равны 126 и 38.3 ккал/моль.

Температуры колебаний, устанавливающиеся в процессе термической диссоциации, определяются уравнениями квазистационарности

$$\begin{aligned} \frac{E_i(T) - E_i(T_i)}{\tau_i} + \left(\frac{\partial E_i}{\partial t} \right) &= k [\Delta_i \varepsilon_a - E_i(T_i)] \\ E_i(z) &= k \theta_i / (\exp \theta_i / z - 1), \quad \theta_i \equiv \hbar \omega_i / k \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь τ_i и E_i — время колебательной релаксации и энергия i -го осциллятора, $\partial E_i / \partial t$ — сумма слагаемых, учитывающих изменение колебательной энергии при обмене квантами, Δ_i — вклад i -го колебания в энергию активированного состояния активной молекулы [6]. В случае гармоничес-

кой молекулы

$$\Delta_i = \alpha_i^2 T_i^2 \sum_k \alpha_k^2 / \left(\sum_e \alpha_e^2 T_e \right)^2$$

В случае эргодической активной молекулы $\Delta_i = 1$ для осцилляторов, имеющих максимальную температуру, и $\Delta_i = 0$ для остальных осцилляторов. Уравнения (1.4) являются непосредственным обобщением уравнения, описывающего квазистационарную стадию диссоциации двуатомного газа [4, 5].

2. Упрощение уравнений в случае быстрого обмена квантами между разными осцилляторами. Изотермическое приближение. Полный набор данных, необходимый для точного решения уравнений (1.4), неизвестен даже для простейших многоатомных молекул. Основой приближенных решений является то обстоятельство, что отношения времен релаксации и обмена колебательными квантами во многих случаях отличается по порядку величины от единицы. Приближения такого рода хорошо известны в теории колебательной релаксации. В частности, если вероятность одноквантового обмена между различными группами осцилляторов значительно больше вероятности колебательно-поступательных переходов, то система релаксационных уравнений сводится к одному дифференциальному уравнению для полного числа колебательных квантов v и к простым алгебраическим соотношениям между T_i , T и v , выражаящимся [9, 10] в виде

$$\begin{aligned} \theta_i / T_i - \theta_k / T_k &= (\theta_i - \theta_k) / T \\ v &= \sum_i (\exp \theta_i / T_i - 1)^{-1} \end{aligned} \quad (2.1)$$

| Приближение (2.1) лучше всего выполняется, когда «соседние» значения θ_i удовлетворяют неравенству

$$(|\theta_i - \theta_k|) / \theta_i \ll 1 \quad (2.2)$$

При быстром обмене колебательными квантами соотношения (2.1) остаются в силе и в диссоциирующем газе. Полная система уравнений, описывающая диссоциацию, получается после добавления к (2.1) уравнения квазистационарности числа колебательных квантов, которое следует из (1.4) и при одноквантовом обмене, т. е. при $\sum_i \partial E_i / \partial t / \theta_i = 0$ имеет вид

$$\sum_i [E_i(T) - E'_i(T_k)] / \theta_i \tau_i = k \sum_i [\Delta_i \varepsilon_a - E_i(T_i)] / \theta_i \quad (2.3)$$

Типичны следующие две возможности дальнейшего упрощения уравнений.

1. Из эксперимента и теории колебательной релаксации многоатомных молекул известно, что время колебательной релаксации τ_1 осцилляторов, имеющих минимальную частоту, обычно значительно меньше всех остальных τ_i . В таком случае вместо первой суммы в уравнении (2.3) достаточно оставить одно слагаемое, содержащее τ_1 .

| 2. Если единственной причиной нарушения термодинамического равновесия является термический распад молекул, то отклонение всех T_i от T сравнительно невелико. Отсюда при выполнении неравенства (2.2) следует, что относительные разности двух колебательных температур являются величинами второго порядка малости. Это непосредственно видно из следующей записи соотношения (2.1)

$$(T_i - T_k) / T_i = (\theta_i - \theta_k) (T_k - T) / \theta_i T$$

К практическому выравниванию температур колебаний приводит и более общий, двух- или трехквантовый обмен [11] в случае почти кратных частот колебаний (резонанс Ферми).

Эти обстоятельства позволяют использовать при вычислении скорости термического распада изотермическую модель многоатомной молекулы. В модели полагается, что все температуры колебаний T_k одинаковы, и неравновесность состояния проявляется лишь в отличии T_k от T .

В рамках изотермической модели, сохраняя в первой сумме (2.3) только одно слагаемое $i = 1$, соответствующее самому низкочастотному осциллятору, и пренебрегая в неэкспоненциальной части выражения (2.3) отличием отношений θ_i / θ_1 от единицы, имеем

$$[E_1(T) - E_1(T_k)] / \tau_1 = k(T_k)(\varepsilon_a - E) \quad (2.4)$$

$$E \equiv \sum_i E_i(T_k), \quad k(T_k) \equiv A \exp(-\varepsilon_a / kT_k)$$

Здесь учтено, что при равенстве всех температур колебаний

$$\sum_i \Delta_i = 1$$

Выражение (2.4) для $k(T_k)$ следует из каждой формулы (1.1).

Трансцендентное уравнение (2.4) определяет зависимость T_k и $k(T_k)$ от температуры и плотности газа. Для его решения нужно знать параметры A и ε_a , входящие в выражение (2.4) для $k(T_k)$, и время колебательной релаксации τ_1 . Уравнение (2.4) можно рассматривать и в более общем смысле как связь между $A\tau_1$, ε_a / kT и отношением фактической константы скорости $k(T_k)$ к ее равновесному значению $k_\infty = k(T)$.

В наиболее интересной (в смысле взаимодействия процессов колебательной релаксации и диссоциации) области температур

$$E_i(T_i) \approx kT_i \ll \varepsilon_a$$

При этом по крайней мере для не слишком больших молекул полная колебательная энергия также еще значительно меньше ε_a . После соответствующих упрощений в неэкспоненциальных частях уравнения (2.4) имеем

$$A\tau_1 x = y \exp[x / (1 - y)], \quad x = \varepsilon_a / kT, \quad y = 1 - T_k / T \quad (2.5)$$

Это уравнение существенно отличается от соответствующего уравнения для двухатомного газа [5] тем, что оно содержит в качестве термодинамических параметров не только температуру, но и плотность (τ_1 обратно пропорционально плотности).

Рассмотрим сначала предельные случаи решения (2.5).

1. Малые температуры и большие плотности. В этом случае, как нетрудно видеть, $y \ll 1$ и, следовательно, $k \approx k_\infty$.

2. Большие температуры и малые плотности. В этом случае отклонение T_k от T велико, т. е. y порядка единицы и мало меняется при изменении температуры и плотности. Учитывая это изменение только в экспоненциальной части (2.5), находим

$$k \approx \text{const} / \tau_1 x$$

Таким образом, как и следовало ожидать, при малых плотностях и высоких температурах константа скорости мономолекулярного распада пропорциональна плотности газа.

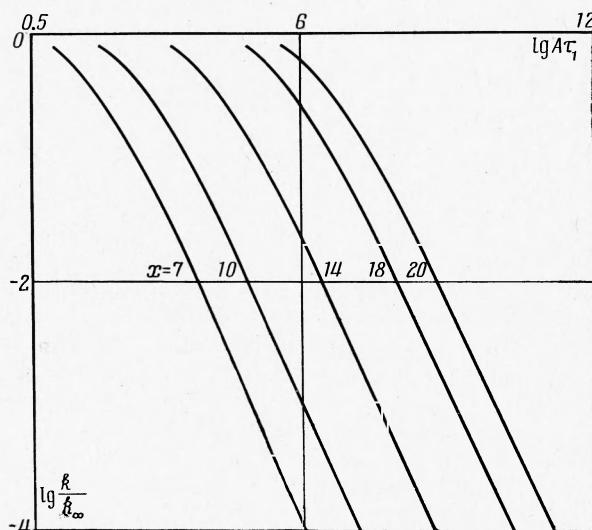
В остальной области параметров уравнение (2.5) решается численно. Результаты решения представлены на фиг. 1 и фиг. 2.

Зависимость k / k_∞ от $A\tau_1$ и x , разрешенная явно относительно $\lg(k / k_\infty)$, выражается при $7 < x < 26$ также следующей интерполяционной формулой:

$$\lg(k / k_\infty) = \begin{cases} t(1 + 4 \cdot 10^{-4}t^4)^{-1} - 4, & -1 \leq t < 5 \\ 0 & t \geq 5 \end{cases}$$

$$t = 0.337x - 0.87 \lg(A\tau_1) + 2.8$$

Эта формула воспроизводит решение уравнения (2.5) с погрешностью $\Delta k / k < 0.2$ при изменении k / k_∞ от 1 до 10^{-5} .



Фиг. 1

3. Константа скорости диссоциации углекислого газа. Одним из газов, для описания термической диссоциации которых применима рассмотренная выше изотермическая модель, является углекислый газ. Симметричные валентные колебания молекулы CO_2 находятся в резонансе Ферми с низкочастотными двукратно вырожденными колебаниями изгиба. Поэтому температуры трех осцилляторов молекулы в квазистационарном процессе диссоциации



поддерживаются практически равными за счет обмена колебательными квантами (два кванта колебаний изгиба на один квант симметричных валентных колебаний). Из эксперимента (см., например, [12]) известно, что энергия асимметричных валентных колебаний релаксирует также за время, близкое ко времени релаксации τ_1 колебаний изгиба. Структура ударных волн в углекислом газе характеризуется одним временем колебательной релаксации τ_1 . Зависимость τ_1 углекислого газа от температуры [13] выражается формулой

$$\lg(p\tau_1 \text{ atm} \cdot \text{сек}) = -8.56 + 25 T^{-1/3} \quad (3.1)$$

В обзоре [13] эта зависимость представлена в графическом виде. Используя (1.3) и (3.1), можно найти константу скорости диссоциации k как

функцию температуры и плотности газа. Для этого достаточно подставить численные значения $A\tau_1$ и x в решение уравнения (2.5), найденное в предыдущем разделе (см. фиг. 1). Полученные таким путем результаты сравни-

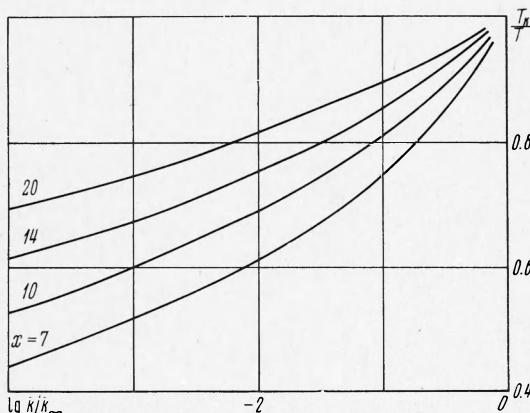
ε/kT	ε_a/kT	$\lg(k_{\text{co}}/k)$	$k, \text{сек}^{-1}$	$k^*, \text{сек}^{-1}$	k/k^*
10	8.73	1.51	$1.3 \cdot 10^6$	$5.4 \cdot 10^5$	2.4
12	10.5	1.10	$5.5 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^5$	2.8
14	12.2	0.77	$2.1 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^4$	3.4
16	14.0	0.45	$7.4 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^4$	4.1
18	15.7	0.20	$2.4 \cdot 10^4$	$4.5 \cdot 10^3$	5.3
20	17.5	0.04	$6.0 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^3$	5.4

ваются в таблице с экспериментальными данными С. А. Лосева, Н. А. Генералова и В. А. Максименко [14] о скорости диссоциации углекислого газа в ударных волнах.

Цифры, приведенные в пятом столбце таблицы, вычислены по формуле

$$k^* = 3 \cdot 10^7 (\varepsilon / kT)^6 \sqrt{T} \exp(-\varepsilon / kT) n \text{ сек}^{-1}$$

полученной в [14] путем обработки результатов измерений. Концентрация молекул n , соответствующая табличным значениям k и k^* , составляет $5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$.



Фиг. 2

В пределах погрешности измерений k_1 и τ_1 согласие вычисленных и экспериментальных значений k представляется удовлетворительным. Это согласие указывает на определяющую роль релаксации средней колебательной энергии в высокотемпературной кинетике мономолекулярного распада. Возможно, что увеличение расхождения расчетов с экспериментальными данными при понижении температуры связано с относительным возрастанием роли не учтенного нарушения больцмановского распределения энергии по верхним колебательным уровням. В особенности это относится к двум последним строкам таблицы, которым соответствует граница применимости неравенства (0.2), и где без учета нарушения больцмановского распределения $k \approx k_\infty$.

Углекислый газ в настоящее время является, по-видимому, единственным однокомпонентным газом, в котором измерена скорость мономолекулярного распада при высоких температурах. Измерения такого рода связаны с большими трудностями. Тем не менее они очень нужны для понимания основных закономерностей мономолекулярного распада однокомпонентного газа.

Автор признателен С. А. Лосеву и Н. А. Генералову за дополнительные данные измерений и И. С. Заслонко за полезные обсуждения.

Поступила 9 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
3. Кеск J., Kallelkar A. Statistical theory of dissociation and recombination for moderately complex molecules. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 49, No. 7.
4. Кузнецов Н. М. Кинетика диссоциации молекул в молекулярном газе. *Теор. и эксперим. химия*, 1971, т. 7, № 1.
5. Кузнецов Н. М. Взаимосвязь процессов колебательной релаксации и диссоциации двухатомных молекул. *Докл. АН СССР*, 1965, т. 164, № 5.
6. Кузнецов Н. М. К кинетике диссоциации многоатомных молекул при неравномерном распределении колебательной энергии. *Докл. АН СССР*, 1972, т. 202, № 6.
7. Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. G. Untersuchung unimolekulärer Reaktionen bei hohen Drucken in Stoßwellen: Zerfall von CS_2 und CO_2 . *Berichte Bunsengesellschaft für Phys. Chem.*, 1966, Bd 70, H. 9/10.
8. Olschewski H. A., Troe J., Wagner H. G. Niederdruckbereich und Hochdruckbereich des unimolekularen N_2O — Zerfalls. *Berichte Bunsengesellschaft für Phys. Chem.*, 1966, Bd 70, H. 4.
9. Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange dominated collisions. *J. Chem. Phys.*, 1968, vol. 48, No. 4.
10. Кузнецов Н. М. К колебательной релаксации многоатомных газов и газовых смесей. *Докл. АН СССР*, 1969, т. 185, № 4.
11. Кузнецов Н. М. Колебательное равновесие при быстром обмене квантами. *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, № 9.
12. Simpson C. J. S., Chandler T. R. D., Strawson A. Vibrational relaxation in CO_2 and $\text{CO}_2\text{-Ar}$ mixtures studied using a shock tube and a laser schlieren technique. *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 51, No. 5.
13. Taylor R., Bitterman S. Survey of vibrational relaxation data for processes important in the $\text{CO}_2\text{-N}_2$ laser system. *Rev. Modern Phys.*, 1969, vol. 41, No. 1.
14. Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А. Исследование распада молекул углекислого газа при высоких температурах. *Докл. АН СССР*, 1963, т. 150, № 4.