

На смеси (НМ) : (А) = 70 : 30, в которой неоднородности на фронте детонации отчетливо видны на торцовых развертках процесса [1, 2], были проведены опыты по определению размеров этих неоднородностей в направлении распространения детонации. Для этого на торец стальной трубы с НМ натягивались две параллельные прозрачные полиэтиленовые пленки толщиной 0.03 мм с воздушным зазором между ними 0.2 мм. На соответствующей торцовой развертке распространения детонации в этой смеси видно, что свечение воздушного зазора при выходе детонации на торец заряда возникает не одновременно, в полном соответствии с наблюдаемыми на том же снимке неоднородностями на фронте. Приблизительная оценка показывает, что размер неоднородностей на фронте детонации в направлении ее распространения по крайней мере на порядок меньше их размеров в перпендикулярном направлении.

Авторы благодарят В. А. Коломенкина, Г. Г. Немцова, В. А. Парамонова и Д. И. Герасимову за помощь при проведении экспериментов.

Поступила 18 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Розанов О. К. О детонации смесей нитрометана с ацетоном. Докл. АН СССР, 1964, т. 139, № 1.
2. Дремин А. Н., Розанов О. К., Трофимов В. С. О механизме детонации жидких взрывчатых веществ. ПМТФ, 1963, № 1.
3. Щелкин К. И. Два случая неустойчивого горения. Ж. эксп. и теор. физ., 1959, т. 36, стр. 600.
4. Волин Б. П., Трошин Я. К., Филатов Г. И., Щелкин К. И. О реакционно-кинетической природе неоднородностей в ударном фронте и роли их в процессе распространения газовой детонации. ПМТФ, 1960, № 2.
5. Зельдович Я. Б., Кормер С. Б., Сеницын М. В., Юшко К. Б. Исследование оптических свойств веществ при сверхвысоких давлениях. Докл. АН СССР, 1961, т. 138, № 6.

О СМЕЩЕНИИ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПРИ НАРУШЕНИИ МАКСВЕЛЛОВСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Е. В. Ступоченко (Москва)

Рассматривается стационарное состояние диссоциации двухатомного газа, состоящего из примеси в легком одноатомном газе, возмущенном источниками «быстрых» частиц (тоже легких). Получено выражение постоянной смещенного диссоциационного равновесия через статистические суммы для различных степеней свободы молекулы. Интенсивность источника и начальная энергия «быстрых» частиц входят в результат только через температуру θ нижних колебательных уровней. Рассматриваемое смещение химического равновесия вызывается частицами, начальная кинетическая энергия которых меньше энергии, необходимой для возбуждения нижних колебательных уровней молекулы.

Для ряда процессов в физических системах характерно наличие источников частиц, появляющихся с некоторой начальной энергией, значительно превышающей средние тепловые энергии. Если характерное время вызванных источником изменений макроскопических величин достаточно велико, в системе устанавливаются квазистационарные неравновесные распределения различных форм энергии. Для оценки роли подобных возмущений в кинетике различных процессов представляет интерес определение условий, при которых источники частиц приводят к существенному нарушению равновесных распределений. В [1] рассмотрено влияние возмущения в максвелловском распределении на распределение колебательной энергии. Ниже рассматривается вопрос о смещении химического равновесия в системе, возмущенной источниками частиц.

Пусть молекулы, диссоциирующие по уравнению $2A - A_2 = 0$, образуют небольшую примесь в одноатомном газе, масса m частиц которого мала по сравнению с массой молекулы. Примем следующую упрощенную схему колебательных уровней молекулы. Первые $s + 1$ уровней (0, 1, 2, ..., s) — эквидистантные уровни гармонического осциллятора с частотой ν и с соответствующими вероятностями переходов при столкновениях, рассматриваемых в адиабатическом приближении.

Считаем, что $\exp(-h\nu/kT) \ll 1$ и область скоростей v легких частиц, которая существенна для возбуждения нижних колебательных уровней, лежит в хвосте максвелловской кривой. Верхние $n - s$ уровней (необязательно эквидистантные) характеризуются настолько малыми значениями $h\nu_{i, i-1}$ ($s \leq i \leq n - 1$), что переходы между ними — прямые и обратные, — так же как и переход с верхних уровней в сплошной спектр (диссоциация), связаны в основном с соударениями в области средних тепловых скоростей или близкой к ней.

В состоянии термодинамического равновесия концентрации C_1 свободных атомов A и C_2 молекул A_2 определяются законом действующих масс

$$C_1^2 / C_2 = \kappa(T) \quad (1)$$

Здесь $\kappa(T)$ — постоянная химического равновесия, зависящая только от T .

Рассмотрим изменение, вносимое в диссоциационное равновесие источником частиц m , обладающих начальной кинетической энергией $1/2 mv_0^2$, которая меньше $h\nu$, но удовлетворяет неравенству $\exp(-mv_0^2 / 2 kT) \ll 1$. При не слишком большой интенсивности источника (N — число частиц, появляющихся в единицу времени в единице объема) максвелловское распределение одноатомного газа (m) в области средних тепловых энергий возмущается пренебрежимо мало, в то время как в области далеких энергий ($\exp(-mv^2 / 2 kT) \ll 1$) распределение может существенно измениться.

В этих условиях, как показано в работе [1], стационарное распределение молекул по нижним колебательным уровням является больцмановским с некоторой температурой $\theta > T$. Так как любые переходы между верхними колебательными уровнями, включая состояние диссоциации, определяются столкновениями (необязательно адiabатическими) в области средних тепловых энергий, то распределение молекул по этим уровням определяется температурой T . Поэтому для заселенностей x_i колебательных уровней имеем

$$x_i = \begin{cases} a \exp(-E_i / k\theta) & (0 \leq i \leq s) \\ b \exp(-E_i / kT) & (s \leq i) \end{cases} \quad (2)$$

где a и b не зависят от i .

Уровень s принадлежит обоим распределениям (2), поэтому

$$a \exp(-E_s / k\theta) = b \exp(-E_s^* / kT) \quad (3)$$

Непосредственные переходы с нижних колебательных уровней в сплошной спектр исключены. Поэтому диссоциированные молекулы находятся в термодинамическом равновесии с верхними колебательными уровнями. Обозначим через C_1^* концентрацию свободных атомов A в рассматриваемом стационарном, но термодинамически неравновесном, состоянии. Из приближенного равенства

$$\sum_{i=0}^n b \exp \frac{-E_i}{kT} \approx b \quad (4)$$

где суммирование производится по всем колебательным уровням, вытекает, что постоянную b в (2) можно рассматривать как концентрацию молекул в термодинамически равновесной системе, в которой концентрация свободных атомов равна C_1^* при температуре T . Поэтому на основании закона действующих масс

$$C_1^{*2} / b = \kappa(T) \quad (5)$$

Для общего числа C_2^* молекул на всех уровнях можно принять

$$C_2^* = \sum_0^s a \exp \frac{-E_i}{k\theta} + \sum_{s+1}^n b \exp \frac{-E_i}{kT} \approx \sum_0^s a \exp \frac{-E_i}{k\theta} \quad (6)$$

Исключая a и b из (3), (5) и (6), получаем

$$C_1^{*2} / C_2^* = \kappa^*(T, \theta) \quad (7)$$

Здесь функция $\kappa^*(T, \theta)$, которая играет роль постоянной смещенного химического равновесия, имеет вид

$$\kappa^*(T, \theta) = \exp \frac{-E_s}{k\theta} \exp \frac{E_s}{kT} \left(\sum_0^s \exp \frac{-E_i}{k\theta} \right)^{-1} \kappa(T) \quad (8)$$

Теоретическое выражение $\kappa(T)$ через статистические суммы атома A и молекулы A_2 известно [2]

$$\kappa(T) = \frac{l(T)}{r(T) q(T)} \exp \frac{-E_d}{kT} \quad (9)$$

Здесь $l(T)$ определяется поступательными статистическими суммами и включает веса нижних электронных уровней атома и молекулы, $r(T)$ и $q(T)$ — вращательная и колебательная статистические суммы соответственно E_d — энергия диссоциации.

Если можно принять $E_s \approx E_d$ (модель «обрезанного гармонического осциллятора»), то, учитывая, что $q(T) \approx 1$, будем иметь

$$\kappa^*(T, \theta) = \frac{l(T)}{r(T) q(\theta)} \exp \frac{-E_d}{k\theta} \quad (10)$$

Таким образом, в этом приближении κ^* выражается через статистические суммы так же, как и κ ; отличие заключается лишь в том, что колебательная статистическая сумма вычисляется при значении температуры θ (экспоненциальный множитель можно отнести к колебательной статистической сумме, так как он появляется при определенном выборе нулевой энергии для квантовых уровней молекулы [2] — электронные уровни считаем невозбужденными).

Температура θ выражается через величины, определяющие распределение кинетической энергии среди частиц легкой компоненты [1]. Это распределение в области $v > v_0$ имеет вид [3]

$$f_+(x) dx = \{\rho + C(x - 3/2)\} f^0(x) dx \quad (x > x^0)$$

$$C = \frac{N e^{-1/2} \sqrt{m}}{\sqrt{2\pi kT d^2 \rho}} \frac{u_2(z_0)}{z_0 \Delta(z_0)}, \quad x = \frac{mv^2}{2kT}, \quad x^0 = \frac{mv_0^2}{2kT} \quad (11)$$

Здесь ρ — плотность числа частиц; $f^0(x) dx$ — максвелловское распределение, нормированное на единицу; d — диаметр частиц;

$$z_0 = x^0 + 1/2,$$

$$u_1(z) = (z^2 - 2z) e^{-z}, \quad \Delta(z) = \begin{vmatrix} u_1(z) & u_2(z) \\ u_1'(z) & u_2'(z) \end{vmatrix}$$

$$u_2(z) = z^{-2} G(3, 2, z),$$

Для функции комплексного переменного $G(\alpha, \beta, z)$ справедливо [4] асимптотическое разложение

$$G(\alpha, \beta, z) = 1 + \frac{\alpha\beta}{1!z} + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{2!z^2} + \dots \quad (12)$$

Согласно [1]

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} \left[1 - \frac{kT}{h\nu} \ln(1 + \alpha) \right] \quad \left(\alpha = C \frac{x^* - 3/2}{\rho} \right) \quad (13)$$

Здесь x^* — значение энергии, окрестность которого вносит основной вклад в вероятность возбуждения нижних колебательных уровней [6].

Подставляя в (8) выражение для θ из (13) и полагая $q(\theta) \approx 1$, получаем

$$\kappa^* = (1 + \alpha)^s \kappa(T) \quad (14)$$

Величина α характеризует возмущение в хвосте максвелловской кривой под влиянием источника частиц. Принимая для s значение порядка 10 из (14), видим, что величина κ^* очень чувствительна к этому возмущению.

Отметим, что в работе [1] использовано ρ распределение (11), представленное в несколько иной форме [5].

Поступила 26 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. Неравновесное распределение энергии по колебательным степеням свободы молекул при нарушении максвелловского распределения. ПМТФ, 1963, № 3.
2. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. ИЛ, 1949.
3. Ступоченко Е. В. О распределении кинетической энергии в «однокомпонентной» системе с источниками частиц. Вестн. Моск. ун-та, 1953, № 8, стр. 57.
4. Уиттекер Е. Т., Ватсон Г. Н. Курс современного анализа, ч. II. Гостехиздат, 1934.
5. Ступоченко Е. В. О распределении кинетической энергии в системах с источниками частиц. ДАН СССР, 1949, т. 67, № 4, стр. 635.
6. Мессиги Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения. ИЛ, 1958.