

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Беляев, В. Б. Леонас. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. А. Б. Камнев, В. Б. Леонас, В. Г. Попов. ПТЭ, 1966, 182.
3. T. Amdur a. o. J. Chem. Phys., 1961, 35, 895.
4. Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика. М., «Наука», 1965.

УДК 539.196.6+536.46

О МЕХАНИЗМЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

С. А. Лосев, О. П. Шаталов
(Москва)

Одним из путей образования активных радикалов, дающих начало развитию цепных процессов горения, является термическая диссоциация молекул. Термическая диссоциация двухатомных молекул обычно происходит путем перехода молекул с возбужденных колебательных уровней в непрерывный спектр значений энергии, поскольку диссоциация возбужденных молекул крайне маловероятна [1]. Таким образом, диссоциация непосредственно связана с процессом возбуждения колебаний молекул; поэтому, проводя анализ механизма термической диссоциации двухатомных молекул, будем рассматривать эти вопросы одновременно. При этом желательно получение таких феноменологических соотношений, которые позволили бы описывать изменение макроскопических характеристик рассматриваемой системы.

Существенным недостатком ряда известных работ в этой области [1] является предположение о том, что процесс диссоциации не нарушает больцмановского распределения молекул по всем колебательным уровням, тогда как хорошо известно, что именно диссоциация и приводит к значительному нарушению больцмановского распределения на верхних уровнях. Физически обоснованная картина процесса диссоциации может быть построена лишь при допущении возможности значительного нарушения больцмановского распределения на уровнях, с которых происходит диссоциация.

Рассмотрим процесс диссоциации молекул, составляющих небольшую примесь к инертному разбавителю. Воспользуемся для этого диффузионным приближением в теории химических реакций: тогда для функции f распределения молекул в пространстве колебательной энергии ε справедливо уравнение Фоккера-Планка (см., например, [2]):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[B \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) \right], \quad (1)$$

где

$$f^0 = n^0 g_\varepsilon \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z(T)} - \quad (2)$$

равновесная функция распределения; n^0 — число молекул в равновесии;

$Z(T)$ — статистическая сумма; g_ε — множитель, характеризующий статистический вес состояний с энергией ε . Сделаем далее ряд допущений, которые не ведут к серьезным нарушениям физической картины процесса диссоциации, но позволяют получить из (1) достаточно простые и наглядные макроскопические соотношения. Примем $g_\varepsilon = 1$ (модель гармонического осциллятора), искомую функцию распределения $f(\varepsilon, t)$ представим в виде

$$f = f_B (1 + \varphi), \quad (3)$$

где f_B — больцмановское распределение с текущей колебательной температурой T_k :

$$f_B = \frac{n(t)}{Z(T_k)} e^{-\frac{\varepsilon}{k T_k}}, \quad (4)$$

$$n(t) = \int_0^{D^*} f(\varepsilon, t) d\varepsilon. \quad (5)$$

В качестве граничных условий полагаем, что $f \rightarrow f_B$ при $\varepsilon \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 0$ при $\varepsilon \rightarrow D^*$, т. е. наличие больцмановского распределения в области малых ε и отсутствие молекул вблизи порога диссоциации D^* (значительное нарушение больцмановского распределения). Полагаем, что поток молекул в область $\varepsilon < 0$ отсутствует.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} - f \frac{\partial \ln f^0}{\partial \varepsilon} \right) \Big|_{\varepsilon=0} = 0. \quad (6)$$

Считаем, что, по крайней мере, для небольших ε коэффициент диффузии пропорционален ε : $B = b\varepsilon$, где b — постоянная [3]. Наконец, будем предполагать, что φ меняется во времени значительно медленнее, чем f_B , т. е. φ зависит лишь от ε . Тогда интегрирование (1) по ε от 0 до D^* дает выражение для измерения числа диссоциирующих молекул

$$\frac{dn(t)}{dt} = f_B(D^*, t) B(D^*) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=D^*}, \quad (7)$$

откуда для константы скорости диссоциации сразу получаем

$$K_g = \frac{B(D^*)}{n_A Z(T_k)} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=D^*} e^{-\frac{D^*}{k T_k}} \quad (8)$$

(n_A — плотность числа частиц инертного разбавителя). Умножая (1) на ε и снова интегрируя, получим релаксационное уравнение для колебательной энергии единицы объема E_k :

$$\frac{dE_k}{dt} = \frac{E_k^0 - E_k}{\tau_k} + D^* \frac{dn(t)}{dt}, \quad (9)$$

где E_k^0 — равновесное значение колебательной энергии при температуре T инертного газа-разбавителя; $\tau_k = b/kT$ — время колебательной релаксации. Второй член справа учитывает изменение E_k вследствие диссоциации и близок к нулю лишь в двух крайних случаях: в отсутствие диссоциации и в состоянии полного статистического равновесия¹. Из

¹ Уравнение (9) для колебательной релаксации в отсутствие диссоциации получено из уравнения Фоккера-Планка в [3].

(8) видно, что отношение текущего значения константы скорости диссоциации K_g к значению этой константы K_g^0 в состоянии полного статистического равновесия равно¹

$$\frac{K_g}{K_g^0} = \frac{Z(T)}{Z(T_k)} e^{-\frac{D^*}{k} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T} \right)} \quad (10)$$

В условиях, характерных для состояния газа за фронтом ударной волны, можно выделить три стадии процесса диссоциации [4, 5]. Вначале, при $t \leq \tau_k$, происходит бурное возбуждение колебаний и рост T_k : при этом в правой части уравнения (9) существенным является первый член. Затем, по мере возбуждения все более высоких колебательных уровней, роль диссоциации (и второго члена в правой части (9)) увеличивается и достигается квазистационарное состояние, когда затраты колебательной энергии на диссоциацию компенсируют колебательное возбуждение; при этом оба члена справа в (9) становятся равными по абсолютной величине и противоположными по знаку. Колебательная энергия E_k^* и колебательная температура T_k^* в таком состоянии меняются незначительно, но могут существенно отличаться от E_k^0 и T . Наконец, по мере развития процесса рекомбинации наступает полное статистическое равновесие ($T_k = T$). Отметим, что константа скорости диссоциации K_g^* в квазистационарном состоянии, согласно (10), связана с K_g и K_g^0 соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{K_g}{K_g^*} &= \frac{Z(T_k^*)}{Z(T_k)} e^{-\frac{D^*}{k} \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_k^*} \right)}; \\ \frac{K_g^*}{K_g^0} &= \frac{Z(T)}{Z(T_k^*)} e^{-\frac{D^*}{k} \left(\frac{1}{T_k^*} - \frac{1}{T} \right)}. \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, константа скорости диссоциации K_g в действительности непрерывно меняется, вначале приближаясь к K_g^* и затем к K_g^0 (по мере приближения $T_k \rightarrow T$).

Решающее значение для оценки возможности использования развитой модели принадлежит эксперименту. Для этого на ударной трубе были проведены опыты, в которых получалась развертка поглощательной способности колебательно-возбужденного молекулярного кислорода за фронтом ударной волны в смеси 10% $O_2 + 90\%$ Ar. Таким образом, изучалось изменение заселенности ряда колебательных уровней (до пятого) основного электронного состояния O_2 , дающих вклад в поглощение в полосах системы Шумана-Рунге ($\lambda = 1850 - 2245 \text{ \AA}$). Применялась фотоэлектрическая система регистрации сигналов, разрешающая способность регистрирующей схемы была не хуже 0,1 мксек. Образец осциллограммы приведен на рис. 1. Спадающий участок А осциллографической кривой соответствует возбуждению колебаний молекул (рост поглощения); увеличение сигнала (участок Б) связан с уменьшением общего числа молекул, т. е. с диссоциацией (в квазистационарном периоде процесса). Анализ кривых на участке А позволил получить значения τ_k , полагая

¹ Соотношения (9) и (10) совпадают с ранее известными [4, 5]; совпадение с [4] говорит о близости диффузионной модели (с принятыми здесь допущениями) и модели одноквантовых переходов, принятой в [4].

в этой области отсутствие диссоциации в первом приближении. Рассмотрение участков *Б* дало возможность получить значения K_g^* — квазистационарной константы скоростей диссоциации. При этом учитывалось изменение скорости диссоциации при появлении свободных атомов кислорода и различная (и переменная) эффективность атомов *O*, *Ag* и молекул O_2 в диссоциации O_2 . Таким образом, были получены зависимости τ_k и K_g^* от температуры *T*.

Для описания всей картины одновременного процесса возбуждения колебаний и диссоциации молекул за фронтом ударной волны воспользуемся соотношениями (9), (11) с учетом полученных значений τ_k и K_g^* , а также законов сохранения потоков массы, импульса и энергии, уравнения состояния и закона Дальтона. Решая численно на ЭВМ такую задачу, нетрудно найти распределение всех характеристик газа в потоке за фронтом волны и для сравнения с экспериментом вычислить значения поглотительной способности. Входящее в выражение (11) квазистационарное значение колебательной температуры T_k^* определяется из условия квазистационарности [5]:

$$\frac{dE_k}{dt} = 0; \quad \frac{E_k^0 - E_k^*}{\tau_k} = D^* \frac{dn(t)}{dt}, \quad (12)$$

откуда для $T > \theta$ (θ — характеристическая колебательная температура)

$$\frac{T_k^*}{T} = 1 - K_g^* \tau_k \frac{n_0 n_A}{n^2} \cdot \frac{D^*}{kT} \quad (13)$$

(*n* — полное число частиц в единице объема).

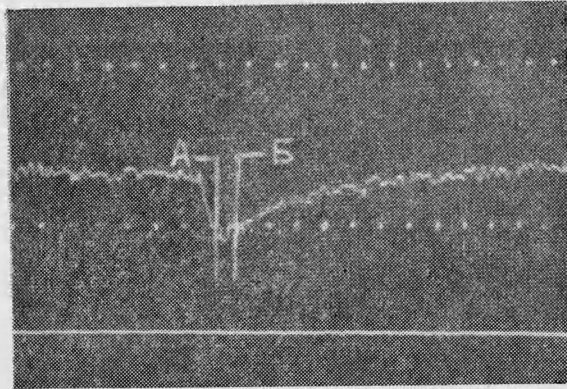


Рис. 1. Оциллограмма развертки поглотительной способности ($\lambda=1850 \text{ \AA}$) в кислороде за фронтом ударной волны, распространяющейся в смеси 10% $O_2+90\%$ *Ag* со скоростью $V=2,94 \text{ мм/мксек}$ (начальное давление 6,6 мм рт. ст.).

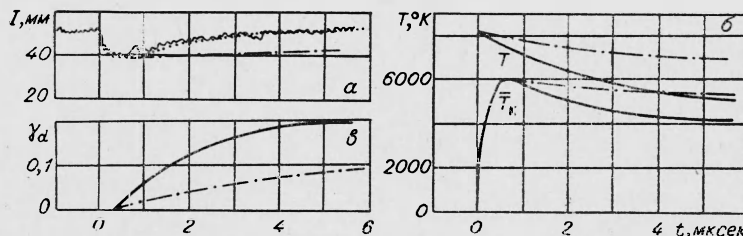


Рис. 2. Развертка регистрируемого сигнала поглощения за фронтом ударной волны ($\lambda=1900 \text{ \AA}$, $V=3 \text{ км/сек}$, $p_1=3,71 \text{ мм рт. ст.}$) и расчетные значения интенсивности поглощения *I*, поступательной и колебательной температуры *T*, T_k и концентрации атомов кислорода $\gamma_d = (n_d/n_0)(\rho_0/\rho)$, где n_0 — плотность числа частиц перед ударной волной; n_d — плотность числа атомов за фронтом волны; ρ_0 — плотность газа перед волной; ρ — плотность газа за фронтом волны.

Переходя к сравнению с экспериментом, необходимо учесть два обстоятельства. Во-первых, развитая в данной работе модель не учитывает вращение молекул и влияние дополнительных каналов диссоциации из-за наличия возбужденных электронных термов молекулы. Учет этих факторов, как известно [6], приводит к увеличению K_g^* (поправочные множители $g_{вр} g_{эл}$). В связи с этим измеренные в опытах значения K_g^* следует при подстановке в (9), (12), (13) уменьшить путем деления на $g_{вр} g_{эл}$. В случае O_2 при $T \leq 10\,000^\circ K$ $g_{вр} g_{эл} \approx 7$. Во-вторых, будем иметь в виду, что D^* отличается от энергии диссоциации D примерно на величину kT ($D^* = D - kT$) [6].

Сравнение экспериментальных и расчетных кривых разверток поглощательной способности в газе за фронтом ударной волны указывает на удовлетворительное согласие во всей неравновесной области течения (рис. 2,а). Здесь же показано полученное из расчета изменение со временем поступательной и колебательной температуры (рис. 2,б), а также концентрации атомов кислорода (рис. 2,в) в этой области. Отметим, что учет множителей $g_{вр} g_{эл}$ оказался при этом необходим, поскольку без этого достигнуть согласия не удается (штрих-пунктирные линии на рис. 2).

Поступила в редакцию
20/III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. Е. В. Ступоченко, М. Н. Сафарян. Теор. и эксп. химия, 1966, 2, 783.
3. А. И. Осипов, Н. А. Генералов. ФГВ, 1966, 2, 2, 83.
4. А. И. Осипов. Теор. и эксп. химия, 1966, 2, 649.
5. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 1097.
6. Е. Е. Никитин. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М., «Наука», 1964.

УДК 536.463+533.9.07

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИОНООБРАЗОВАНИЯ В АЦЕТИЛЕНО-ВОЗДУШНОМ ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ

В. И. Твердохлебов, Н. Н. Чиркин
(Днепропетровск)

В области давлений от 30 до 85 мм рт. ст. найдено, что зависимость скорости ионизации от давления имеет вид $q \sim p^{0,56}$. Определена эффективная энергия активации процесса ионообразования невозмущенного ацетилено-воздушного пламени ($E_u = 17,9 \pm 1,8$ ккал/моль) и пламени с добавками некоторых углеводородов и солей щелочных металлов, свинца и окиси висмута.

Механизм образования ионов в углеводородных пламенах и роль ионов в процессе горения имеют первостепенное значение в изучении низкотемпературной плазмы пламен. В работах [1—3 и др.] был предло-