

УДК 533.6.011:539.196

© 1999 г. Л.Б. ИБРАГИМОВА, Г.Д. СМЕХОВ, О.П. ШАТАЛОВ

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ТЕРМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

С помощью анализа имеющихся экспериментальных данных и теоретических моделей получены выражения для константы скорости диссоциации k_0 в термически равновесных условиях. Эти выражения необходимы для описания процесса диссоциации молекул как в термически равновесных, так и в термически неравновесных условиях в газе. Представлены значения k_0 для молекул O_2 , N_2 , NO , CO , CN , C_2 при температурах от 300 до 40000 К и дана оценка их погрешностей.

При описании течения высокотемпературного газа процессы диссоциации молекул в основном определяют структуру релаксационной зоны за фронтом интенсивных ударных волн, например за отошедшей ударной волной при гиперзвуковом обтекании тел, движущихся в атмосферах планет. При этом условия в зоне химической релаксации могут быть как термически локально-равновесными, так и неравновесными, что определяется соотношением скоростей релаксационных процессов в газе за поверхностью разрыва. В термически равновесных условиях распределение молекул по поступательным и внутренним степеням свободы характеризуется температурой газа T и константы скорости диссоциации k_0 являются функциями единой температуры (однотемпературные константы). Однако в экспериментах на ударных трубах было установлено, что при некоторых условиях в газе колебательная температура молекул T_v отличается от поступательной T и тогда константы скорости диссоциации молекул зависят как от T , так и от T_v , являясь, таким образом, двухтемпературными. Необходимость описания диссоциации молекул в неравновесных по внутренним степеням свободы условиях привела к созданию различных моделей многотемпературных констант скорости этого процесса. Эти модели систематизированы в ряде обзоров (например, [1]) и обычно представляются в виде

$$k_d(T, T_v) = k_0 Z(T, T_v) \quad (1)$$

Здесь $Z(T, T_v)$ – фактор неравновесности, учитывающий отклонение распределения по внутренним степеням свободы молекул от равновесного, k_0 – равновесное значение константы, соответствующее условию термического равновесия (единой температуры по поступательным и всем внутренним степеням свободы молекул), т.е. $k_0 = k_d$ и $Z = 1$ при $T_v = T$.

В работах, посвященных анализу констант скорости в термически неравновесных условиях, исследуется преимущественно фактор неравновесности $Z(T, T_v)$ [1]. Однако для количественного описания диссоциации в широком диапазоне температур, кроме $Z(T, T_v)$, необходимо знание величины k_0 .

Теоретические модели, позволяющие вычислять абсолютную величину равновесной константы скорости диссоциации k_0 в широком температурном интервале, весьма немногочисленны. В связи с этим при выполнении конкретных вычислений приходится опираться на экспериментальные данные, если таковые имеются и если

есть основания считать, что среда, в которой получены эти данные, соответствует условиям термического равновесия. Так обстоит дело, например, с константами скорости диссоциации кислорода и азота, измеренными при температурах 3000–5000 К в условиях завершенности колебательной релаксации ($T_v = T$). Однако экстраполяция этих значений k_0 в область температур, достаточно далекую от указанных, таит в себе опасность больших ошибок. Это касается как очень высоких температур $(30-50) \cdot 10^3$ К, характерных для сильных ударных волн, так и низких температур, характерных для охлаждающихся потоков или пограничных слоев.

В [2] изложен метод вычисления констант скорости диссоциации k_0 , учитывающий вклад переходов с вращательных, колебательных и электронных степеней свободы в общий процесс распада молекул в широком температурном интервале. Было получено удовлетворительное количественное согласие рассчитанных по [2] значений k_0 с экспериментальными данными о константах скорости диссоциации двухатомных молекул.

В модели [3, 4], учитывающей диссоциацию двухатомных молекул со всех колебательных уровней (в том числе из нулевого), вероятность диссоциации с разных уровней определяется на основании адиабатического принципа. Эта модель позволила достаточно успешно объяснить результаты экспериментальных исследований диссоциации азота за фронтом ударных волн в среде собственного газа [5]. Рассчитанные по модели [3, 4] значения k_0 для молекул N_2 , NO, CO, CN, C_2 отличались от рекомендованных в [6–9] величин не более чем в 2–3 раза.

Как отмечалось в [2], "...максимум требований, которые имеет смысл предъявлять теории, – это качественно правильное предсказание температурной зависимости константы скорости диссоциации и вычисление абсолютных значений констант в пределах порядка величины (в лучшем случае – в пределах множителя 3)". Поэтому дать правильные выражения для констант скорости диссоциации k_0 в широком температурном интервале можно, лишь опираясь одновременно как на теоретические модели, так и на экспериментальные данные. Это позволяет обеспечить совпадение рассчитанных констант с полученными в опытах введением в модели поправочных коэффициентов (привязка абсолютных значений констант). Именно этот прием был использован в данной работе, целью которой являлось определение значений k_0 с достаточной степенью достоверности.

Для описания температурной зависимости рекомендуемых величин k_0 было предложено аппроксимационное выражение в виде

$$k_0 = AT^n(1 - \exp(-\theta/T))\exp(-D/T) \quad (2)$$

Здесь θ и D – характеристическая колебательная температура и энергия диссоциации молекулы соответственно.

В данной работе в температурном интервале 300–40000 К рассмотрены константы скорости диссоциации k_0 молекул O_2 , N_2 , NO, CO, CN, C_2 , представляющие интерес, в частности, при расчетах обтекания тел, входящих с большой скоростью в атмосферу Марса.

Значения параметров θ и D молекул представлены ниже:

<i>M</i>	O_2	N_2	CO	NO	CN	C_2
θ , К	2238	3354	3080	2700	2940	2630
<i>D</i> , К	59380	113200	129000	75500	89940	71880

В качестве базовых моделей, позволяющих рассчитать равновесные константы скорости диссоциации k_0 , были использованы модели [2–4]. Рассчитанные значения k_0 привязывались к экспериментальным данным, обстоятельный анализ которых проведен в работах [6–9]. В [6–9] даны рекомендованные значения констант скорости диссоциации для всех рассматриваемых здесь молекул. Эти рекомендации даны для доста-

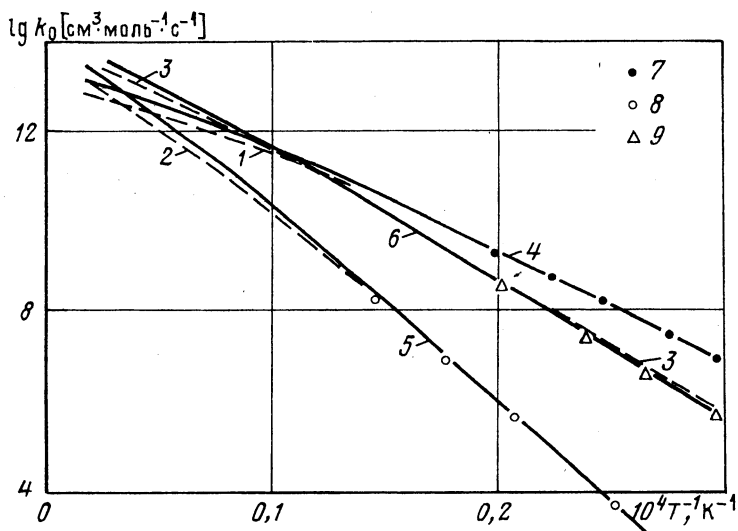
Молекула	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>n</i>	Молекула	<i>M</i>	<i>A</i>	<i>n</i>
O ₂	Ar	8,6 · 10 ¹⁴	0	NO	Ar, N ₂ , O ₂	1,5 · 10 ¹⁷	-0,37
	M ₁	7,1 · 10 ¹⁵	0,3		NO, M ₁	3 · 10 ¹⁸	
	M ₂	2 · 10 ¹⁵	0,3		CO, CN, C ₂	2,2 · 10 ¹⁷	
	CO ₂	6 · 10 ¹⁵	0		CO ₂	1 · 10 ¹⁸	
N ₂	Ar	2,2 · 10 ¹⁸	-0,62	CN	Ar	3,2 · 10 ²²	-1,6
	M ₁	1,4 · 10 ¹⁹			N	1,1 · 10 ²⁴	
	M ₂	6,5 · 10 ¹⁸			C, O	4,7 · 10 ²³	
	CO ₂	1,5 · 10 ¹⁹			M ₂	4,9 · 10 ²²	
CO	Ar	3,1 · 10 ²⁰	-1,15	C ₂	Ar	1 · 10 ²²	-1,43
	CO	6,2 · 10 ²⁰			M ₁	1 · 10 ²³	
	O	4,6 · 10 ²¹			M ₂	1,5 · 10 ²²	
	N, C	3,1 · 10 ²¹			CO ₂	6,9 · 10 ²²	
	M ₂	4,6 · 10 ²⁰					
	CO ₂	2,1 · 10 ²¹					

точно большого температурного интервала, в том числе в условиях неравенства T_v и T . Для привязки теоретических значений k_0 к экспериментальным выбирались рекомендуемые значения констант скорости диссоциации в тех интервалах температур (своих для каждой из молекул), где диссоциация заведомо происходила в условиях термического равновесия. Далее для исключения путаницы с терминологией эти величины называются экспериментальными данными.

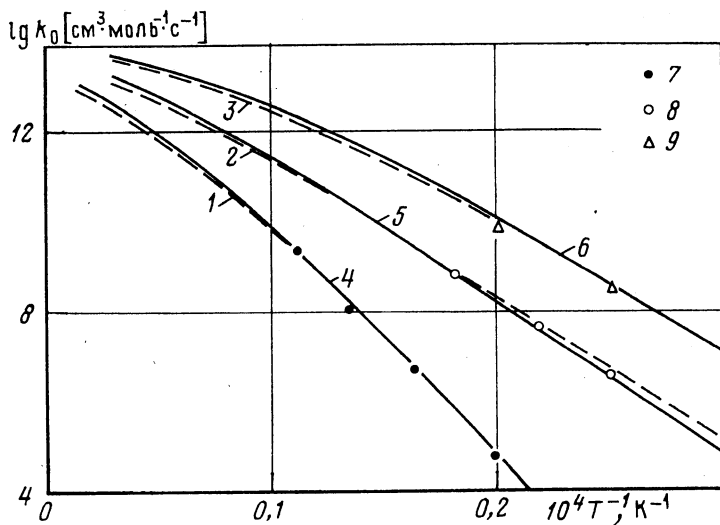
При определении величины k_0 , описывающей диссоциацию O₂ в среде Ar, была использована температурная зависимость, следующая из модели [2]. Рекомендация для k_0 получалась путем построения кривой в форме (2), проходящей через экспериментальные точки из [6, 7] при $T = 3000\text{--}5000$ К, с учетом рассчитанных значений константы в диапазоне $N = 5000\text{--}40000$ К и низкотемпературных данных о константах скорости обратных реакций ($T = 300\text{--}500$ К) [6]. Найденные при этом значения параметров A и n , входящие в выражение (2), для константы скорости диссоциации O₂ представлены в табл. 1. В таблице M – партнеры по столкновению: M_1 – атомы N, C, O; M_2 – молекулы N₂, O₂, CO, NO, CN и C₂. Приведенные в таблице параметры соответствуют константе k_0 (см³ · моль⁻¹ · с⁻¹) в диапазоне температур 300–40000 К.

Вычисления k_0 для других молекул проводились по такой же схеме, что и для молекул O₂, с той разницей, что для расчета теоретической зависимости $k_0 = f(T)$ была использована модель [3, 4]. Рассчитанные величины константы скорости диссоциации k_0 привязывались к экспериментальным данным [6–9], полученным в условиях термического равновесия.

Для молекул N₂ и NO экспериментальные данные о константах скорости диссоциации (в частности, в столкновениях с Ar) приведены в [6–8]. На фиг. 1 символами представлены значения констант для молекул O₂, N₂ и NO в тех диапазонах температур, где процесс диссоциации исследован при $T_v = T$. Штриховыми кривыми даны рассчитанные и привязанные к опытным данным значения k_0 , полученные по моделям [2–4]. Сплошными кривыми изображены равновесные значения констант скорости диссоциации k_0 , найденные в соответствии с зависимостью (2). Входящие в соотношение (2) параметры A и n приведены в табл. 1. При $T = 300$ К значения k_0 для молекул N₂, вычисленные по соотношению (2), в 6 раз меньше константы скорости, полученной пересчетом данных об обратной реакции через константу равновесия [6]. Пересчет известных данных [6] о константе скорости рекомбинации N + O + Ar при $T =$



Фиг. 1. Константы скорости диссоциации молекул O_2 , N_2 и NO в среде аргона. Штриховые кривые – рассчитанные величины k_0 , привязанные к экспериментальным данным, для молекул O_2 (1), N_2 (2) и NO (3); сплошные кривые – рекомендуемые в данной работе значения k_0 для O_2 (4), N_2 (5) и NO (6); экспериментальные значения констант для O_2 (7), N_2 (8) и NO (9)



Фиг. 2. Константы скорости диссоциации молекул CO , CN , C_2 в среде аргона. Штриховые кривые – рассчитанные величины k_0 , привязанные к экспериментальным данным, для молекул CO (1), CN (2) и C_2 (3); сплошные кривые – рекомендуемые в данной работе значения k_0 для CO (4), CN (5) и C_2 (6); экспериментальные значения констант для CO (7), CN (8) и C_2 (9)

= 500 К дал константу скорости диссоциации NO , в 1,5 раза превышающую значения k_0 , рассчитанные с помощью коэффициентов табл. 1. Для эффективностей столкновительных партнеров в диссоциации N_2 , O_2 и NO за основу приняты рекомендации [6, 7].

Обзор экспериментальных работ по диссоциации молекул CO , CN и C_2 в ударных волнах и рекомендации для констант скорости приведены в [8, 9]. На фиг. 2 эти зна-

Молекула	M	T, K	$\Delta \lg k_0$	Молекула	M	T, K	$\Delta \lg k_0$
O_2	Ar, O_2 , O	3000–5000	0,3	CO	Ar	5000–9000	0,5
	M' , N_2		0,4		M' , O_2 , N_2 , O		0,6
N_2	Ar, N_2	4000–8000	0,3	CN	Ar	4000–9000	0,2
	M' , O_2 , O		0,5		M' , O_2 , N_2 , O		0,4
NO	Ar	4000–6700	0,5	C_2	Ar	4000–9000	0,5
	M' , O_2 , N_2 , O		–		M' , O_2 , N_2 , O		0,7

чения констант для $M = Ar$ представлены символами, а результаты расчетов по модели [3, 4] – штриховыми кривыми. Аппроксимации с помощью соотношения (2), изображенные сплошными линиями, хорошо согласуются с расчетами по модели [3, 4]. Согласование с данными по обратным реакциям при низких температурах для этих молекул не проводилось, поскольку такие данные неизвестны. Для удобства температурный интервал на фиг. 1 и 2 начинается не от 300 К, а от 3000 К. Параметры A и n для констант скорости диссоциации этих молекул также приведены в табл. 1. Представленные в ней эффективности других партнеров в диссоциации CO, CN и C_2 взяты из [8, 9].

Для полученных в данной работе значений k_0 весьма важен вопрос о погрешностях. Эти погрешности целесообразно оценивать для трех различных температурных диапазонов: ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 .

Наименьшие погрешности относятся в основном к среднему температурному диапазону ΔT_2 , для которого имеются надежные экспериментальные данные [6–9]. Для каждой из диссоциирующих молекул этот температурный диапазон приведен в табл. 2 вместе с соответствующей погрешностью для константы скорости распада $\Delta \lg k_0$. В таблице M , M' – партнеры молекул по столкновению, $M' = CO_2$, CO, C_2 , CN, NO, N, C.

В низкотемпературном диапазоне ΔT_1 , начинающемся от $T = 300$ К и продолжающемся до начала среднего интервала ΔT_2 , погрешность величины k_0 целесообразно считать переменной величиной. Для молекул N_2 , O_2 и NO при $T = 300$ –500 К имеются экспериментальные данные о константах скорости обратной реакции, поэтому на низкотемпературном конце диапазона погрешность оценивается с учетом этих данных. Наименьшую погрешность $\Delta \lg k_0 = 0,2$ имеют константы скорости диссоциации молекулы O_2 при столкновении с частицами Ar, O_2 , O, для молекулы NO при столкновении с атомами Ar погрешность можно оценить величиной $\Delta \lg k_0 = 0,3$. Погрешность константы скорости диссоциации этих молекул при столкновениях с другими партнерами, а также константы скорости распада молекул N_2 можно оценить значениями $\Delta \lg k_0 = 0,5$ –1,0 в связи с малым количеством экспериментальных данных.

На другом конце интервала ΔT_1 , стыкующемся с началом среднего диапазона, погрешность та же, что и для ΔT_2 .

Для молекул CO, CN и C_2 низкотемпературные экспериментальные данные о константе скорости прямой или обратной реакции отсутствуют, поэтому погрешность значений k_0 на этом участке неопределенна и принята равной порядку величины $\Delta \lg k_0 = 1,0$.

В работе предполагалось, что в диапазоне ΔT_3 погрешности значений k_0 несколько превышают их величину в диапазоне ΔT_2 . Это предположение основывалось на сходстве на интервале ΔT_2 температурных зависимостей рекомендованных в [6–9]

констант скорости диссоциации и величин k_0 , вычисленных по моделям [2–4], а также на небольшом различии их абсолютных значений (не более чем в 1,5–2,5 раза) для каждой из рассматриваемых здесь молекул.

Таким образом, погрешности равновесных констант скорости диссоциации k_0 оцениваются множителями 1,5–5 на интервалах ΔT_2 и ΔT_3 и увеличиваются до 3–6 для молекул N_2 , O_2 , NO и до множителя 10 для молекул CO , CN и C_2 при низких температурах (300–500 К).

Работа выполнена при поддержке грантов INTAS-RFBR 95-510 и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-01-00069).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 9. С. 44–76.
2. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982. 221 с.
3. Смехов Г.Д., Лосев С.А. О роли колебательно-вращательного возбуждения в процессе диссоциации двухатомных молекул // Теорет. и эксперим. химия. 1979. Т. 15. Вып. 5. С. 492–497.
4. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В. Константа скорости диссоциации двухатомных молекул в адиабатической модели // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1171–1179.
5. Смехов Г.Д., Яловик М.С. Диссоциация молекул азота в колебательно неравновесном газе // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 4. С. 17–35.
6. Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П., Шаталов О.П. Рекомендуемые данные по кинетике химических реакций в системе соединений атомов N–O. Реакции диссоциации-рекомбинации двухатомных молекул // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 5–26.
7. Кривоносова О.Э., Лосев С.А., Наливайко В.П., Мукосеев Ю.К., Шаталов О.П. Рекомендуемые данные о константах скорости химических реакций между молекулами, состоящими из атомов N и O // Химия плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 3–31.
8. Ибрагимова Л.Б. Рекомендуемые значения констант скорости газофазных химических реакций в системе атомов N–C–O. I. Реакции с участием молекул CN, NO, N_2 : Препринт № 29–97. М.: Ин-т механики МГУ, 1997. 69 с.
9. Ибрагимова Л.Б. Рекомендуемые значения констант скорости газофазных химических реакций в системе атомов N–C–O. II. Реакции с участием молекул CO_2 и CO: Препринт № 30–97. М.: Ин-т механики МГУ, 1997. 50 с.

Москва

Поступила в редакцию
23.I.1998