

УДК541.127+539.196+533.6.011

КАТАЛОГ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**3. ТЕРМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЕ И НЕРАВНОВЕСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ****Э.А. Ковач, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Н.А. Храпак**
*НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова***Аннотация**

В статье представлено описание моделей бимолекулярных химических реакций. В разделе 3.6 анализируются бимолекулярные химические реакции, протекающие в термически равновесных условиях. Раздел 3.7 посвящен анализу термически неравновесных химических реакций. Приведены 30 целевых функций моделей термически равновесных и неравновесных химических реакций.

Ключевые слова: газ, физико-химические процессы математические модели, параметры модели, целевые функции, химические реакции, термически равновесные реакции, термически неравновесные реакции, константа скорости. Фактор неравновесности.

**CATALOGUE OF MODELS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES.
PART 3. THERMAL EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM CHEMICAL REACTIONS**

The descriptions of models bimoleculular chemical reactions is presented. In section 3.6 bimolecular the chemical reactions under thermally equilibrium conditions are analyzed. Section 3.7 is devoted the analysis of thermally nonequilibrium chemical reactions. 30 goal functions of models of thermally equilibrium and nonequilibrium chemical reactions are presented.

Введение

Статья состоит из двух разделов. В разделе 3.6 рассмотрены пять моделей равновесных химических реакций, целевыми функциями являются константы скорости $k(T)$.

Раздел 3.7 содержит информацию о моделях термически неравновесных реакций. Рассмотрение термически неравновесных процессов проводится в приближении, которое характеризуется отсутствием равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекул-реагентов, но с сохранением больцмановского распределения. Рассматривается двух- и многотемпературный газ, модовая кинетика – так называемые CV-модели.

При описании процессов в термически неравновесном газе предполагается, что распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы близко к равновесному с температурой T , поскольку эти степени свободы быстро приближаются к равновесию.

Здесь рассмотрены как процессы диссоциации, так и обменные процессы и процессы распада трехатомных молекул. Для всех моделей целевыми функциями являются величины фактора неравновесности $Z(T, T_v)$ – это отношение двухтемпературной константы скорости $k(T, T_v)$ к константе скорости реакции в состоянии термического равновесия $k(T)$; таким образом, выявляется роль термической неравновесности при решении задач химической

кинетики. Для классической модели Кузнецова диссоциации в бинарной смеси рассматривается также полезная для понимания сути процесса целевая функция – эффективная колебательная энергия $E_v^*(T)$. Кроме того, интуитивная модель Парка позволяет вычислять и двухтемпературную константу скорости.

РАЗДЕЛ 3.6. ТЕРМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ОДНОТЕМПЕРАТУРНОМ ОПИСАНИИ

3.6.1 Обобщенная формула Аррениуса для химических реакций любого типа [реагенты → продукты]

3.6.1.1 Константа скорости (ЦФ 52)

3.6.2 Лестничная модель диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, близких по массе $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.6.2.1 Константа скорости (ЦФ 53)

3.6.3 Диффузионная модель диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, существенно различных по массе $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.6.3.1 Константа скорости (ЦФ 54)

3.6.4 Модель Ибрагимовой, Смахова, Шаталова для реакций диссоциации в равновесном газе $[AB+\{M\}] \rightarrow A+B+\{M\}$

3.6.4.1 Константа скорости (ЦФ 55)

3.6.5 τ_d -формула для реакций диссоциации $[AB+M] \rightarrow A+B+M$

3.6.5.1 Число столкновений диссоциирующей молекулы за характерное время диссоциации (ЦФ 56)

Несмотря на сложность процессов обмена энергией при протекании бимолекулярных реакций, чаще всего можно полагать, что нарушение равновесия между внутренними (колебательными, вращательными) и поступательными степенями свободы молекул-реагентов пренебрежимо мало (*термически-равновесный газ*). Такое предположение основано на большой величине скорости установления равновесия по колебаниям и вращению молекул в сравнении со скоростью химической реакции. В этих условиях константа скорости реакции k зависит только от температуры газа T . Основные методы теоретического моделирования термически-равновесных бимолекулярных реакций - метод переходного состояния, теория элементарных столкновений, статистическая теория. Значительное развитие получили также эмпирические и полуэмпирические модели, основанные на общих представлениях о механизме реакций.

Представление об основной функциональной зависимости константы скорости реакции от температуры дает формула Аррениуса $k(T)=A\exp(-E_a/kT)$ и ее обобщение $k(T)=A'T^n\exp(-E_a/kT)$ - см. описание модели 3.6.1.

Диссоциация двухатомных молекул является мономолекулярной химической реакцией и происходит при столкновении диссоциирующей молекулы с другой частицей. С наибольшей вероятностью диссоциируют колебательно-возбужденные молекулы. В процессе диссоциации вращательные степени свободы молекул, как правило, находятся в равновесии с поступательными степенями свободы. При не слишком высоких температурах $T < (D_0/10 \cdot T)$, где D_0 - энергия диссоциации, k - константа Больцмана, возбуждение колебаний двухатомных молекул происходит заметно быстрее, чем их диссоциация. В этих условиях в отсутствие внешних источников возбуждения колебаний в газе реализуется больцмановское

распределение молекул по колебательным уровням (по крайней мере - на нижних уровнях, где сосредоточена основная масса молекул) с колебательной температурой T_v , близкой к температуре газа T , и константа скорости диссоциации определяется этой температурой T (термически-равновесная диссоциация). При указанных температурах диссоциация молекул происходит с верхних колебательных уровней, не нарушая колебательного равновесия на нижних уровнях.

3.6.1 ОБОБЩЕННАЯ ФОРМУЛА АРРЕНИУСА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ЛЮБОГО ТИПА

Назначение модели

Вычисление константы скорости бимолекулярной реакции в термически-равновесном газе.

Метод моделирования

Аппроксимация результатов экспериментальных и теоретических исследований [1].

Допущения

1. Предполагается наличие теплового равновесия по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы молекул-реагентов с одинаковой температурой. Колебательная температура T_v молекулярных реагентов равна температуре газа T ($T_v = T$).
2. Коэффициенты формулы Аррениуса не зависят от температуры.

Ограничения

Диапазон температуры ограничен областью применимости рассматриваемых формул с определенными значениями коэффициентов.

3.6.1.1 ЦФ 52. Константа скорости: $k(T)$

- [реагенты \rightarrow продукты];
- $[k]=$
 - (1) 1/с
 - (2) см³/моль·с
 - (3) см⁶/моль²·с
 - (4) см³/с
 - (5) см⁶/с
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: нет;

Расчетные формулы

По определению,

$$k(T) = AT^n \cdot \exp(-E_a / T).$$

Размерность константы скорости зависит от вида реакции.

Характерные величины и примеры

Для примера возьмем реакцию простого обмена $C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$, о которой имеется информация на диапазоне $\Delta T = \langle 290 \div 3000 \rangle$: $A = 6,3 \cdot 10^6$, $n = 2$, $E_a = 325,0$.

Для этой реакции имеем константу скорости, $[k] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, показанную на рис.3.6.1 по абсциссе T и на рис.3.6.2 по абсциссе $1000/T$.

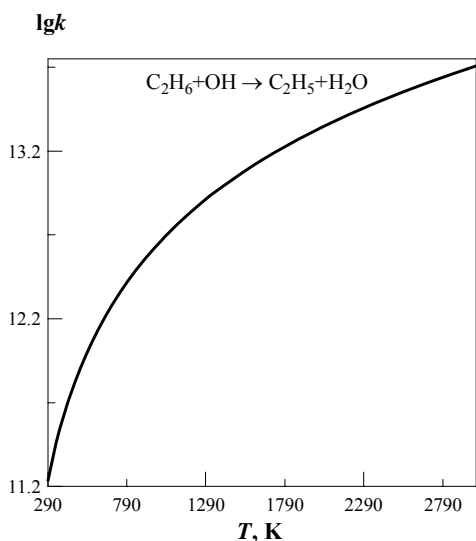


Рис.3.6.1

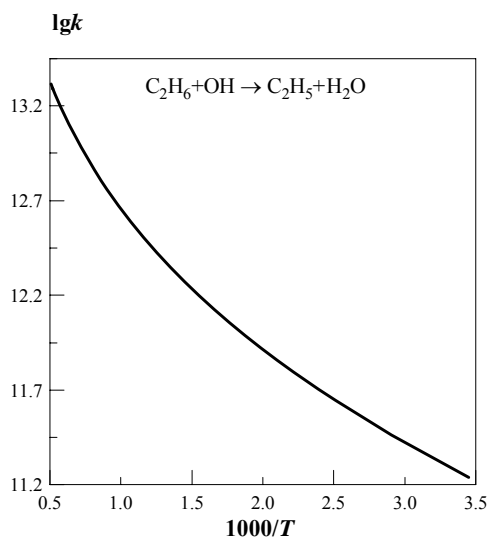


Рис.3.6.2

Далее, представим три обменных реакции с одинаковыми реагентами, но с разными продуктами, и покажем их на одном графическом поле (рис. 3.6.3, 3.6.4) на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 2500 \rangle$, который является пересечением трех диапазонов, на которых имеются данные по этим реакциям, $[k] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$:

| | ΔT | реакция | A | n | E_a |
|---|------------|----------------------------------|----------------------|-----|---------|
| 1 | 290÷2500 | $H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$ | $5,50 \cdot 10^{13}$ | 0 | 29108,0 |
| 2 | 900÷2500 | $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$ | $1,45 \cdot 10^{13}$ | 0 | 19380,0 |
| 3 | 1000÷2500 | $H_2 + O_2 \rightarrow O + H_2O$ | $5,50 \cdot 10^{13}$ | 0 | 27430,0 |

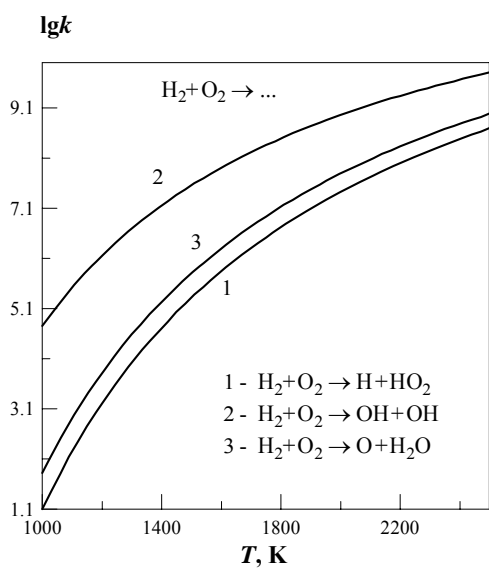


Рис.3.6.3

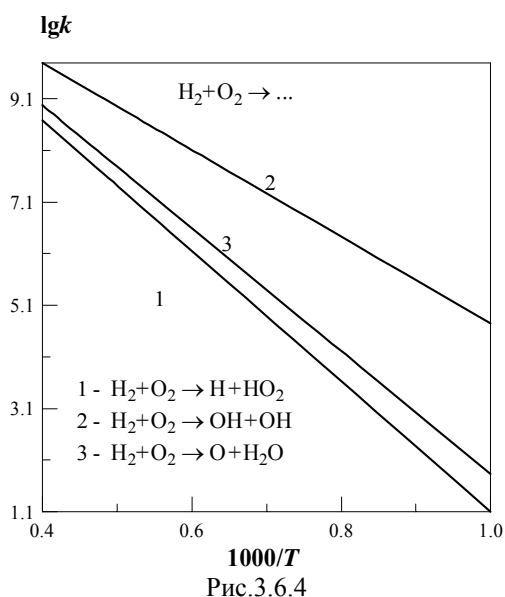
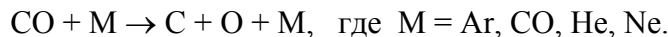


Рис.3.6.4

Среди реакций часто встречаются группы реакций диссоциации, описываемые обобщенно-информационной формулой $AB+M \rightarrow A+B+M$. Например, диссоциация молекулы CO при участии четырех различных частиц M на одном и том же температурном диапазоне $\langle 7000 \div 15000 \rangle$ описывается одними и теми же значениями параметров формулы Аррениуса $A=1,5 \cdot 10^6$, $n=-3,52$, $E_a=D_0=125700,0$, $[k] = \text{см}^3/\text{с}$:



Соответственно для всех четырех реакций мы будем иметь одну и ту же константу скорости, показанную ниже на рис.3.6.5 по абсциссе T , и на рис.3.6.6 – по абсциссе $1000/T$:

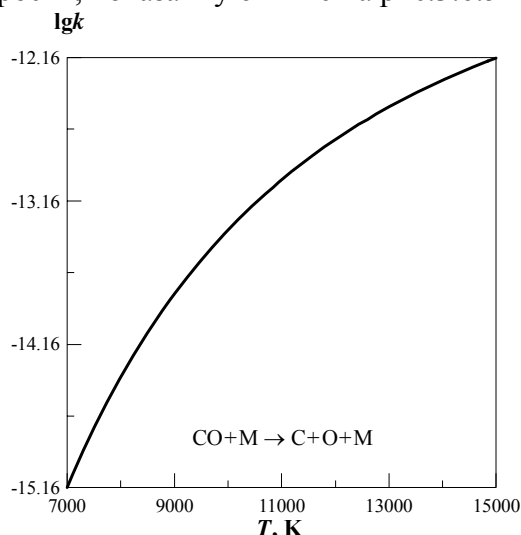


Рис.3.6.5

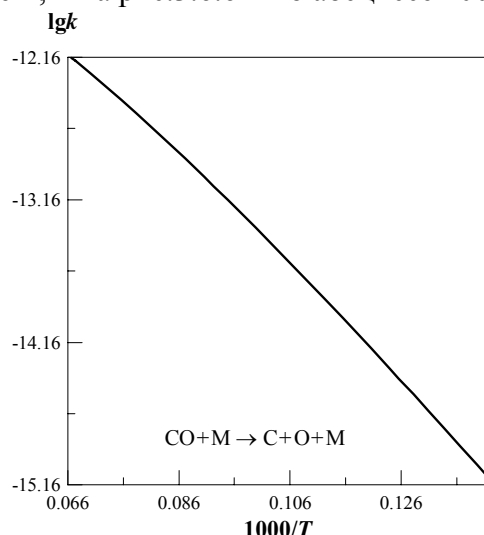


Рис.3.6.6

3.6.2 ЛЕСТНИЧНАЯ МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В СРЕДЕ ЧАСТИЦ, БЛИЗКИХ ПО МАССЕ

Назначение модели

Вычисление константы скорости диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, близких по массе.

Метод моделирования

1. Молекула моделируется осциллятором Морзе. Допускается нарушение больцмановского распределения молекул на верхних колебательных уровнях в результате диссоциации. Статистическая сумма по колебаниям берется в приближении гармонического осциллятора.
2. Не рассматривается изменение заселенности колебательных уровней, обусловленное вращением молекул, но учитывается вклад вращения молекул в скорость диссоциации.

Допущения

1. Построение модели проводится в рамках импульсного приближения с применением соотношений классической механики для обмена энергией при упругом столкновении частицы с каждым из двух атомов молекулы и решения задачи уровневой кинетики возбуждения и диссоциации молекул [2, 3].

2. В нижней части системы колебательных уровней при столкновениях разрешены переходы молекул только между соседними уровнями, в верхней – возможны переходы и на более удаленные уровни.
3. Учитывается вклад различных электронных состояний в скорость диссоциации.
4. Колебательная температура T_v равна поступательной температуре газа T ($T_v = T$).

Ограничения

Приведенные массы сталкивающихся частиц АВ+М (μ) и диссоциирующей молекулы (m) удовлетворяют соотношению $(\mu/m) \geq 1$.

3.6.2.1 ЦФ 53. Константа скорости $k(T)$

- $[AB] + [M] \rightarrow A + B + M$;
- $[k] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: f_s - фактор симметрии;
- ограничения: нет;
- замечания:
массы молекулы АВ и частицы М различаются незначительно;

Расчетные формулы

По определению, для близких по весу частиц АВ и М константа скорости диссоциации АВ равна

$$k(T) = Z_0 g_e g_r \frac{\theta}{\sqrt{D_0 T}} \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right],$$

где

$$Z_0 = 2.8 \cdot 10^{12} f_s \sigma^2 \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad g_r = 1.6(D_0 / T)^{1/3},$$

$$g_e = \begin{cases} 1, & \text{если } AB = \text{H}_2, \text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI} \\ 2, & \text{если } AB = \text{O}_2, \text{N}_2, \text{F}_2, \text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2 \end{cases},$$

$$\theta = 1,4388(\omega_e - 2\omega_e x_e),$$

f_s - фактор симметрии, вычисляемый согласно правилу (13);

σ - газодинамический радиус столкновения частиц АВ и М по Леннард-Джонсу, вычисляемый согласно правилу (1.10),

μ - приведенная масса частиц АВ и М, вычисляемая согласно правилу (1.12).

Характерные величины и примеры

Возьмем двухатомную молекулу N_2 , подберем для нее несколько партнеров по столкновению, веса которых близки к весу $m_{\text{N}_2} = 28,0143$, и рассмотрим соответствующие реакции диссоциации, константы скорости для которых показаны на рис.3.6.7 по абсциссе T и на рис.3.6.8 - по абсциссе $1000/T$.

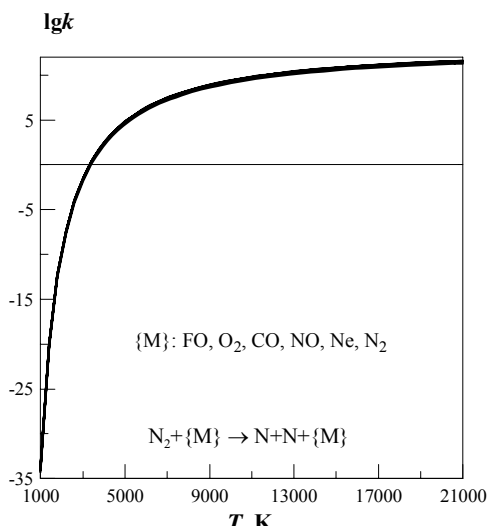


Рис.3.6.7

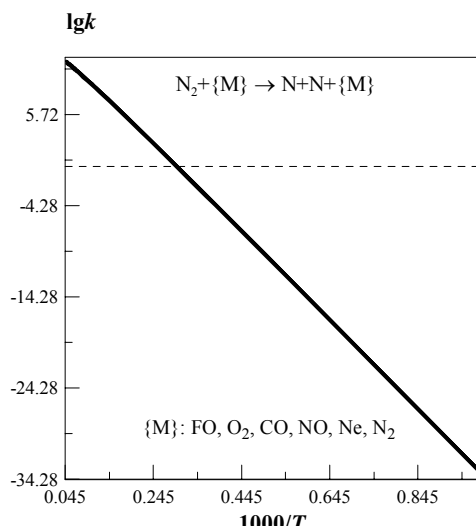


Рис.3.6.8

3.6.3 ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В СРЕДЕ ЧАСТИЦ, СУЩЕСТВЕННО РАЗЛИЧНЫХ ПО МАССЕ

Назначение модели

Вычисление константы скорости диссоциации двухатомных молекул в среде частиц, заметно меньших по массе.

Метод моделирования

Рассмотрение процесса диффузии молекулы в пространстве колебательной энергии с применением методов классической механики в импульсном приближении для вычисления величины энергии, передаваемой молекуле при столкновении [4,5].

Допущения

1. Учитывается возможность многоквантовых колебательных переходов, но вводится ограничение на величину переданной молекуле энергии вблизи предела диссоциации: $\sqrt{(\Delta E^2)} \ll kT$, где (ΔE^2) - среднее значение квадрата изменения энергии молекулы при столкновении.
2. Процесс диссоциации молекул рассматривается как диффузия частиц в двумерном пространстве колебательной энергии и вращательного момента.
3. Колебательная температура T_v равна поступательной температуре газа T .

3.6.3.1 ЦФ 54. Константа скорости $k(T)$

- $[AB] + [M] \rightarrow A + B + M$;
- $[k] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: f_s - фактор симметрии;

- ограничения: нет;
- замечания:
так как масса частицы М должна быть существенно меньше массы молекулы АВ, то $f_s = 1$, (см. (1.13)).

Расчетные формулы

По определению, для константы скорости диссоциации двухатомной молекулы АВ в среде, состоящей из частиц М с намного меньшим весом $m_M \ll m_{AB}$, предлагается формула:

$$k(T) = \frac{4}{3} Z_0 g_e g_r \frac{\mu}{\bar{m}} \frac{D_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right),$$

где

$$Z_0 = 2,8 \cdot 10^{12} f_s \sigma^2 \sqrt{\frac{T}{\mu}}, \quad g_r = 3,2(D_0/T)^{1/3}, \quad \bar{m} = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B},$$

$$g_e = \begin{cases} 1, & \text{если } AB = H_2, HF, HCl, HBr, HI \\ 2, & \text{если } AB = O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2 \end{cases},$$

f_s - фактор симметрии,

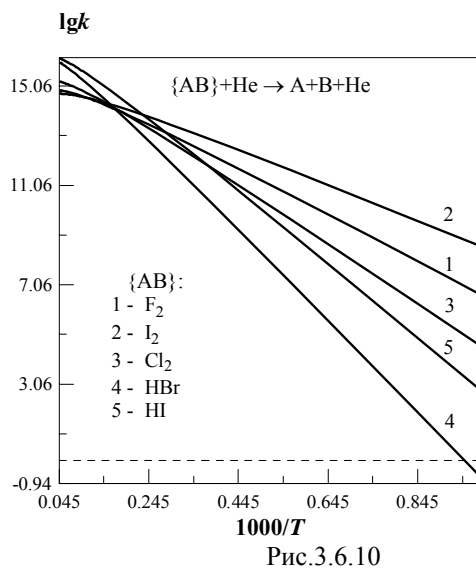
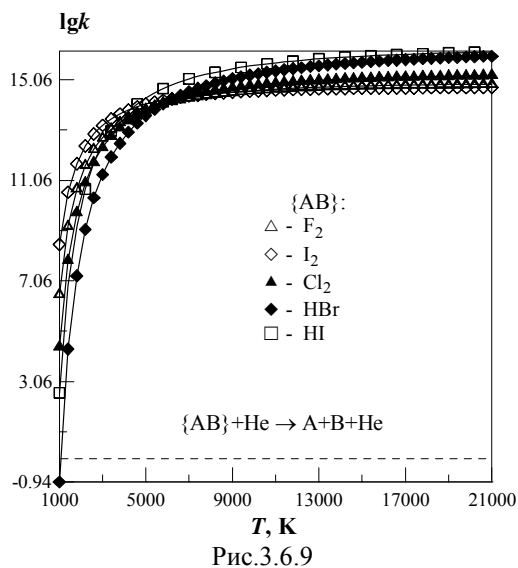
σ - газодинамический радиус столкновения частиц АВ и М по Леннард-Джонсу, вычисляемый согласно общему правилу (1.10),

μ - приведенная масса частиц АВ и М, вычисляемая согласно общему правилу (1.12).

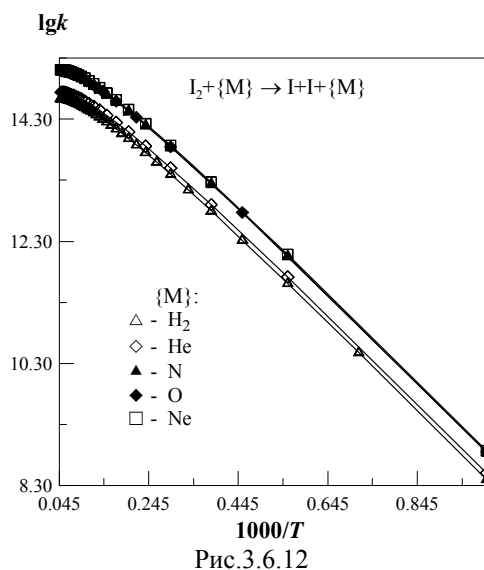
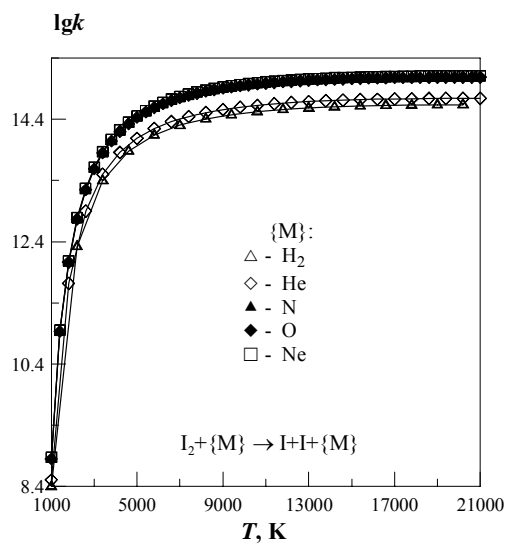
Характерные величины и примеры

Проведем два вычислительных эксперимента: сначала рассмотрим реакции диссоциации нескольких тяжелых молекул в среде одинаковых по массе частиц, состоящей из He, затем рассмотрим диссоциацию тяжелой молекулы I₂ в нескольких легких средах.

Сформируем реакции, в которых тяжелые молекулы Br₂, I₂, Cl₂, HBr, HI диссоциируют в среде He, и получим соответствующие константы скорости, показанные на рис.3.6.9 по абсциссе T и на рис.3.6.10 - по абсциссе 1000/T.



Теперь рассмотрим тяжелую молекулу I_2 и получим константы скорости реакций диссоциации этой молекулы в нескольких относительно легких средах: $M = H_2, He, N, O, Ne$. На рис. 3.6.11 показаны константы скорости данных реакций по абсциссе T , а на рис.3.6.12 - по абсциссе $1000/T$.



3.6.4 МОДЕЛЬ ИБРАГИМОВОЙ, СМЕХОВА, ШАТАЛОВА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ В РАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ

Назначение модели

Вычисление константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях.

Метод моделирования

Аппроксимация результатов экспериментальных и теоретических исследований [6].

Допущения

При подготовке данных о величинах используемых параметров применяются результаты измерения констант k_0 в заведомо равновесных условиях ($T_v = T$).

Ограничения

1. При вычислении значений k_0 колебательная температура T_v предполагается равной T .
2. Погрешность определяемых значений констант скорости $\Delta \lg k_0$ зависит от диапазона температуры T и рассматриваемых молекул. Наименьшая величина погрешности составляет $\Delta \lg k_0 \approx 0.2 \div 0.3$ для молекул O_2 и температур $T=3000-5000$ К. Для других молекул и в более широком диапазоне температур погрешность $\Delta \lg k_0$ составляет около одного порядка ($\Delta \lg k_0 \approx 1.0$).

3.6.4.1 ЦФ 55. Константа скорости $k_0(T)$

- $[AB+\{M\} \rightarrow A+B+\{M\}]$;
- $[k_0] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргумента T : нет;

Расчетные формулы

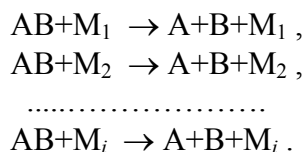
По определению,

$$k_0(T) = A T^n \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right],$$

где A, n - авторские коэффициенты для реакций диссоциации в системе атомов С - N - O .

Характерные величины и примеры

Обобщенно-информационная формула предлагаемых реакций характерна для процессов, описываемых параметрами, относящимися как к отдельным компонентам, так и к полной формуле реакции. Партнер по столкновению (частица М) может быть представлен отдельным компонентом или списком $\{M\} = M_1, M_2, \dots, M_i$. Задание частицы М списком означает, что получаемые значения константы скорости одинаковы для всех реакций, описываемых формулой $AB+\{M\} \rightarrow A+B+\{M\}$:



В системе атомов С - N - O можно образовать шесть двухатомных молекул. Получим для них константы скорости на температурном диапазоне <10000÷35000>.

Для $AB = O_2$ имеем четыре реакции (рис.3.6.13, 3.6.14):

- 1 $O_2 + Ar \rightarrow O + O + Ar$,
- 2 $O_2 + \{N, C, O\} \rightarrow O + O + \{N, C, O\}$,
- 3 $O_2 + \{N_2, O_2, C_2, NO, CN, CO\} \rightarrow O + O + \{N_2, O_2, C_2, NO, CN, CO\}$,
- 4 $O_2 + CO_2 \rightarrow O + O + CO_2$.

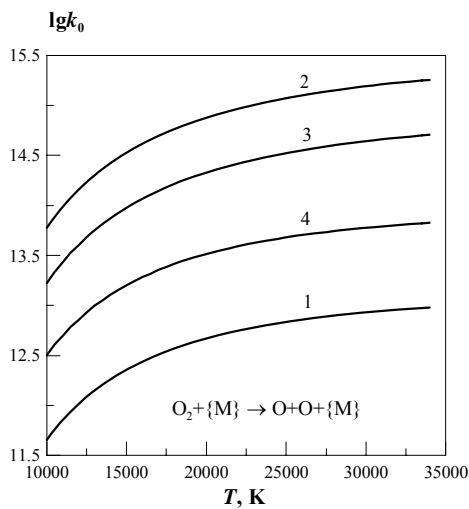


Рис.3.6.13

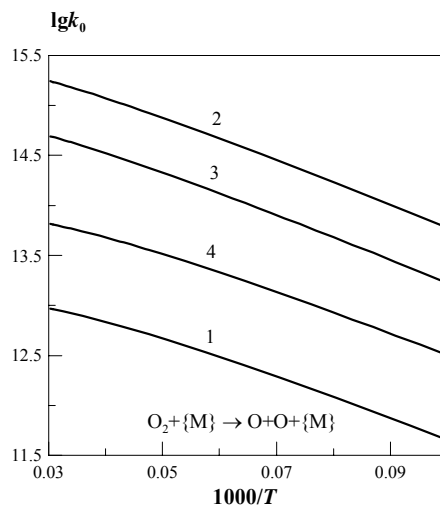


Рис.3.6.14

Для АВ = N₂ имеем четыре реакции (рис.3.6.15, 3.6.16):

- 1 N₂ + Ar → N + N + Ar,
- 2 N₂ + {N,C,O} → N + N + {N,C,O},
- 3 N₂ + {N₂,O₂,C₂,NO,CN,CO} → N + N + {N₂,O₂,C₂,NO,CN,CO},
- 4 N₂ + CO₂ → N + N + CO₂.

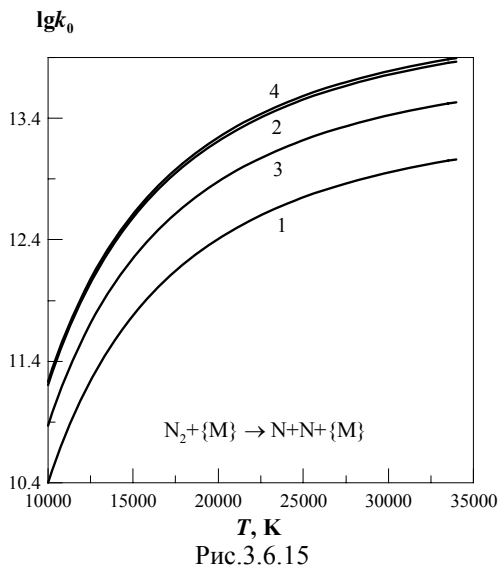


Рис.3.6.15

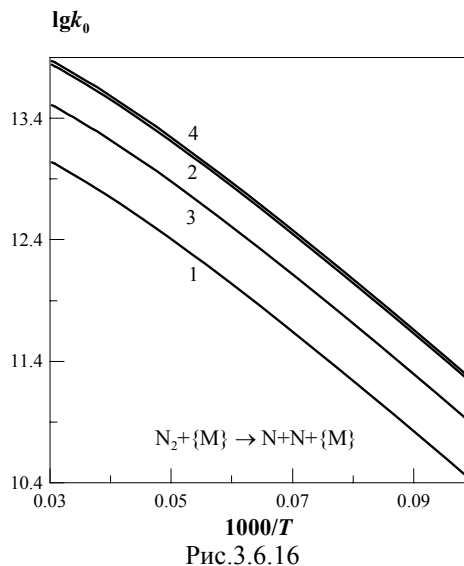


Рис.3.6.16

Для АВ = CO имеем шесть реакций (рис.3.6.17, 3.6.18):

- 1 CO + Ar → C + O + Ar,
- 2 CO + CO → C + O + CO,
- 3 CO + O → C + O + O,
- 4 CO + CN → C + O + CN,
- 5 CO + {N₂,O₂,C₂,NO,CN,CO} → C + O + {N₂,O₂,C₂,NO,CN,CO},
- 6 CO + CO₂ → C + O + CO₂.

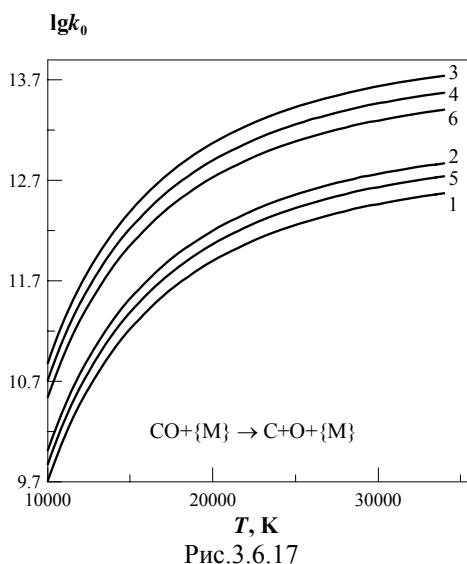


Рис.3.6.17

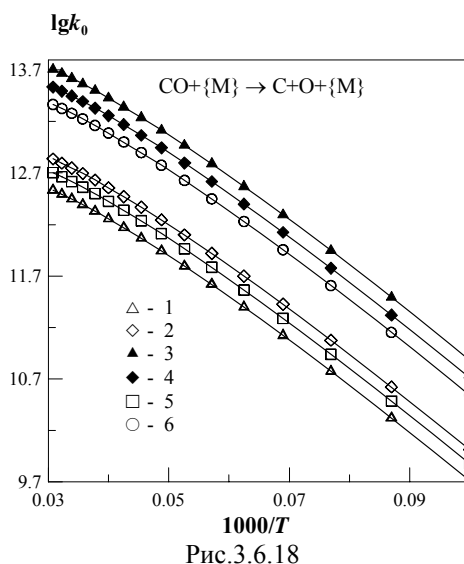


Рис.3.6.18

Для АВ = NO имеем четыре реакции (рис.3.6.19, 3.6.20):

- 1 NO + {Ar,N₂,O₂} → N + O + {Ar,N₂,O₂},
- 2 NO + {NO,N,C,O} → N + O + {NO,N,C,O},
- 3 NO + {CO,CN,C₂} → N + O + {CO,CN,C₂},
- 4 NO + CO₂ → N + O + CO₂.

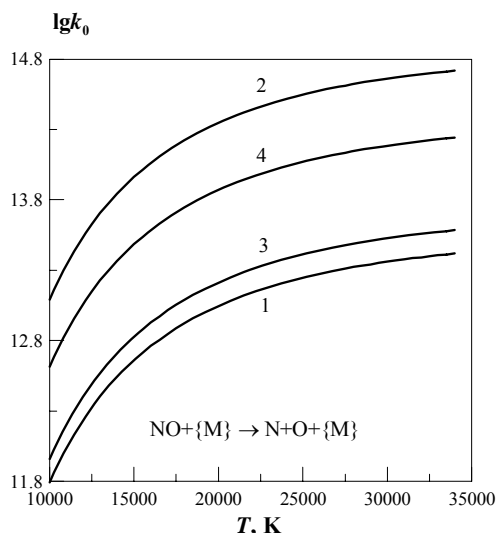


Рис.3.6.19

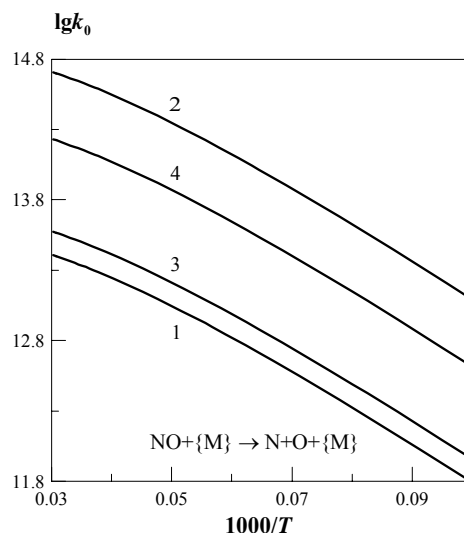


Рис.3.6.20

Для АВ = CN имеем пять реакций (рис.3.6.21, 3.6.22):

- 1 $CN + Ar \rightarrow C + N + Ar$,
- 2 $CN + N \rightarrow C + N + N$,
- 3 $CN + \{C,O\} \rightarrow C + N + \{C,O\}$,
- 4 $CN + \{N_2,O_2,C_2,NO,CN,CO\} \rightarrow C + N + \{N_2,O_2,C_2,NO,CN,CO\}$,
- 5 $CN + CO_2 \rightarrow C + N + CO_2$.

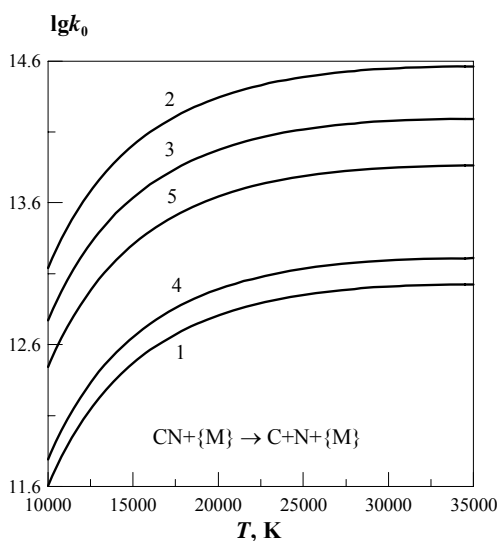


Рис.3.6.21

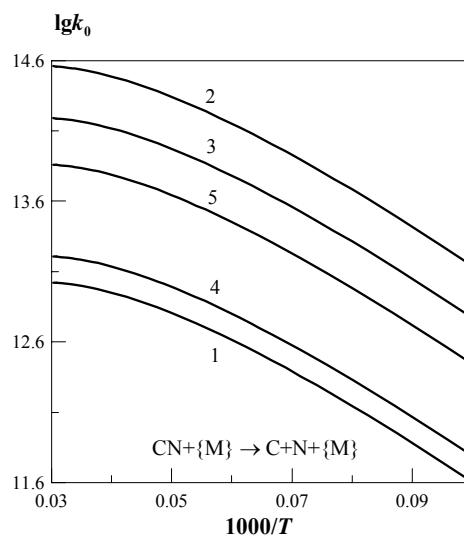


Рис.3.6.22

Для АВ = C₂ имеем четыре реакции (рис.3.6.23, 3.6.24):

- 1 $C_2 + Ar \rightarrow C + C + Ar$,
- 2 $C_2 + \{N,C,O\} \rightarrow C + C + \{N,C,O\}$,
- 3 $C_2 + \{N_2,O_2,C_2,NO,CN,CO\} \rightarrow C + C + \{N_2,O_2,C_2,NO,CN,CO\}$,
- 4 $C_2 + CO_2 \rightarrow C + C + CO_2$.

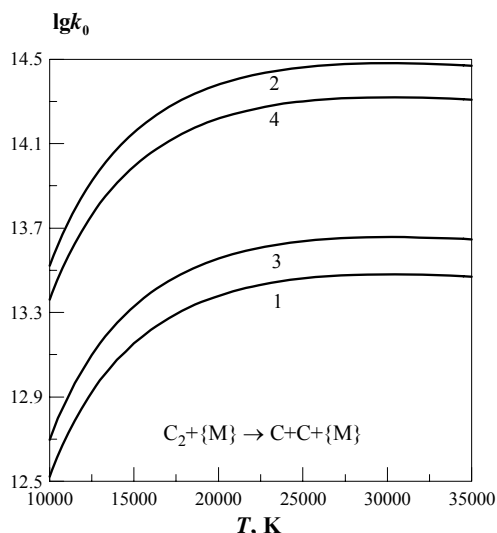


Рис.3.6.23

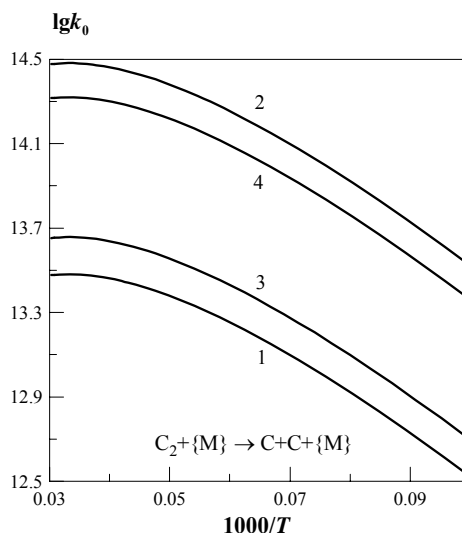


Рис.3.6.24

3.6.5 τ_d -ФОРМУЛА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ

Назначение модели

Вычисление числа столкновений $N_d(T)$ диссоциирующей молекулы в термически равновесном газе за характерное время диссоциации.

Допущения

1. Предполагается наличие теплового равновесия по колебательным, вращательным и поступательным степеням свободы молекул-реагентов с единой температурой.
2. Коэффициенты в выражении для константы скорости по формуле Аррениуса не зависят от температуры.

Ограничение

Колебательная температура T_v молекулярных реагентов равна температуре газа T : ($T_v = T$)

3.6.5.1 ЦФ 56. Число столкновений $N_d(T)$ диссоциирующей молекулы в термически равновесном газе за характерное время диссоциации τ_d

- $[AB+M \rightarrow A+B+M]$;
 - $[N_d] = \delta/p$;
 - аргумент целевой функции: T ;
 - параметры целевой функции: нет;
 - ограничение аргумента: нет;
 - замечания (пояснения): $N_d(T) = \tau_d(T, n_M) / \tau_0(T, n_M) = \tau_s(T) / k_{arr}(T)$;
1. $\tau_d(T, n_M) = 1 / n_M k_{arr}(T)$;

2. $\tau_0(T, n_M)$ - среднее время между столкновениями частиц, по модели Борна-Майера: $\tau_0(T, n_M) = 1/n_M \tau_s(T)$, где $k_{arr}(T) = k(T)$ по Аррениусу, $[k_{arr}] = \text{см}^3/\text{с}$,
3. n_M = количество частиц М в ед. объема, $1/\text{см}^3$, в расчете функции $N_d(T)$ не используется.

Расчетные формулы

По определению,

$$N_d(T) = \frac{\tau_s(T)}{k_{arr}(T)},$$

где

$$\tau_s(T) = 1,455 \cdot 10^{-12} \sqrt{T/\mu} \cdot \sigma_0(T),$$

$\sigma_0(T) = 1,827 \xi^{2,2405} \exp(-0,01337\xi)/\alpha^2$ – усредненное сечение упругого столкновения по Борну-Майеру,

$$\xi = \ln\left(\frac{11604V_0}{T}\right), \quad k_{arr}(T) = AT^n \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right)$$

$k_{arr}(T)$ – константа скорости реакции диссоциации по Аррениусу,
 μ, α, V_0 – параметры, пересчитанные для пары компонентов АВ+М.

Характерные величины и примеры

Для примера возьмем три реакции диссоциации:

- | | | |
|---|--|------------------------------|
| 1 | $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$ | $\Delta T = 4000 \div 20000$ |
| 2 | $\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$ | $\Delta T = 6000 \div 20000$ |
| 3 | $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{NO}$ | $\Delta T = 290 \div 20000$ |

Рассмотрим ЦФ 5б на едином графическом поле, выбирая общий температурный диапазон таким образом, чтобы параметры всех трех реакций были допустимыми, например, $\langle 6000 \div 20000 \rangle$. Полученные значения функции $\lg N_d()$ показаны на рис.3.6.25 по абсциссе T и на рис.3.6.26 - по абсциссе $1000/T$.

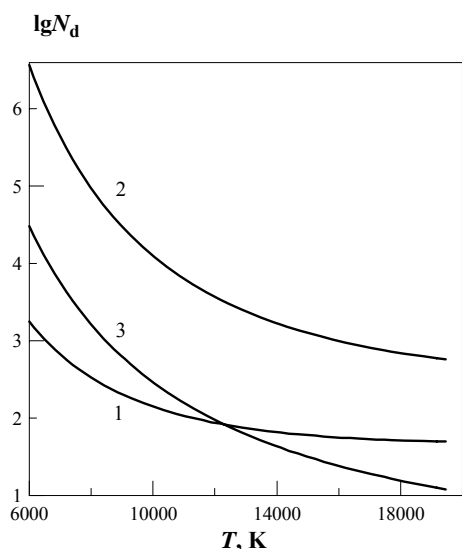


Рис.3.6.25

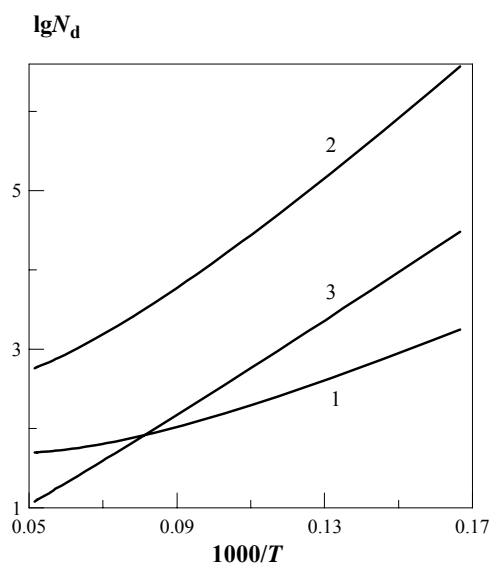


Рис.3.6.26

Литература

1. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Резников А.И., Уманский С.Я. Термические бимолекулярные реакции в газах. М.: Наука. 1976.
2. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. // Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1974. Вып.1. С. 8-66.
3. Кузнецов Н.М. // Теор. и эксп. химия. 1971. Т.7. №1. С.22.
4. Сафарян М.Н., Ступоченко Е.В. // Теор. и эксп. химия. 1966. Т.2. №6. С.783-791
5. Сафарян М.Н., Ступоченко Е.В. // Хим. выс. энергий. 1975. Т.5. №3. С.195-201
6. Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П. Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях. МЖГ №1. 1999.

РАЗДЕЛ 3.7. ТЕРМИЧЕСКИ-НЕРАВНОВЕСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ДВУХТЕМПЕРАТУРНОМ ОПИСАНИИ

3.7.1 Модель диссоциации в бинарной среде ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами - модель Кузнецова $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.7.1.1 Фактор неравновесности (ЦФ 57)

3.7.1.2 Эффективная колебательная энергия (ЦФ 58)

3.7.1.3 Модифицированный фактор неравновесности (ЦФ 59)

3.7.1.4 Модифицированный фактор неравновесности (ЦФ 60)

3.7.2 Адиабатическая модель Смехова $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.7.2.1 Фактор неравновесности (ЦФ 61)

3.7.3 Модель диссоциации с учетом резонансного и нерезонансного колебательного энергообмена - модель Гордиеца, учитывающая резонансный и нерезонансный энергообмен $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$

3.7.3.1 Фактор неравновесности (ЦФ 62)

3.7.4 Модель диссоциации ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами, обобщенная на произвольные газовые среды - модель Кузнецова для произвольных газовых сред $[AB](v)+[R]+[CD]+[Mi] \rightarrow A+B+R+CD+[Mi]$

3.7.4.1 Фактор неравновесности (ЦФ 63)

3.7.5 Модель Кузнецова для термически-неравновесного распада трехатомных молекул $[ABC](v) \rightarrow AB+C$

3.7.5.1 Двухтемпературный фактор неравновесности со средней колебательной температурой (ЦФ 64)

3.7.5.2 Многотемпературный фактор неравновесности с тремя модовыми колебательными температурами (ЦФ 65)

3.7.6 Двухпараметрическая SVCV-модель для любых обменных реакций с участием двухатомных колебательно возбужденных молекул $[AB(v)+Z \rightarrow A+BZ]$



3.7.6.1 Фактор неравновесности (ЦФ 66)

3.7.7 Интуитивная модель Парка [реагенты \rightarrow продукты]

3.7.7.1 Фактор неравновесности (ЦФ 67)

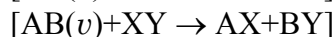
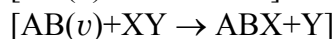
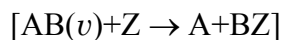
3.7.7.2 Константа скорости (ЦФ 68)

3.7.8 Модель Гордиеца для диссоциации гомоядерных молекул в собственном газе $[A_2](v)+A_2 \rightarrow A+A+A_2$

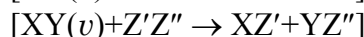
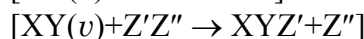
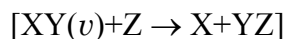
3.7.8.1 Фактор неравновесности (ЦФ 69)

3.7.9 Модель эффективности использования колебательной энергии в гармоническом приближении для обменных реакций (α -модель)

3.7.9.1 Фактор неравновесности для обменных реакций с участием двухатомных колебательно возбужденных молекул (ЦФ 70)



3.7.9.2 Фактор неравновесности для обменных реакций с участием многоатомных колебательно возбужденных молекул (ЦФ 71)



3.7.10 Формулы Мачерета для эндотермических реакций простого обмена



3.7.10.1 Фактор неравновесности (ЦФ 72)

3.7.11 τ_d -формула для реакций диссоциации $[AB(v)+M] \rightarrow A+B+M$

3.7.11.1 Число столкновений диссоциирующей молекулы за характерное время диссоциации (ЦФ 73)

3.7.12 Модель двух механизмов диссоциации с учетом конфигурации сталкивающихся частиц (модель Мачерета-Фридмана)



3.7.12.1 Фактор неравновесности (ЦФ 74)

3.7.13 Модель распределенной вероятности диссоциации - модель Мэрроуна-Тринора $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.13.1 Фактор неравновесности (ЦФ 75)

3.7.14 Модифицированная модель Джаффа-1 - модель эффективной энергии диссоциации с учетом вращения молекул $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.14.1. Фактор неравновесности (ЦФ 76)

3.7.15 Модель Джаффа-2 – модель полного учета вклада колебаний и вращения в диссоциацию молекул $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.15.1 Фактор неравновесности (ЦФ 77)

3.7.16 Применение распределения Хиншельвуда по колебательным уровням – модель Олиника - Хассана $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.16.1 Фактор неравновесности (ЦФ 78)

3.7.17 Модель равновероятной диссоциации колебательно возбужденных молекул – модель Хаммерлинга $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.17.1 Фактор неравновесности (ЦФ 79)

3.7.18 β -модель Лосева обрезанного гармонического осциллятора для реакции диссоциации $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...$

3.7.18.1 Фактор неравновесности (ЦФ 80)

3.7.19 CVCV-модель для реакции диссоциации $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...;$

3.7.19.1 Фактор неравновесности (ЦФ 81)

Среди двухтемпературных CV-моделей химической кинетики наиболее простой и часто применяемой является интуитивная модель Парка. В этой модели константа скорости любой двухтемпературной термически неравновесной реакции $k(T, T_v)$ записывается как константа скорости соответствующей однотемпературной реакции $k(T)$ с заменой величины температуры T на эффективную температуру $T_{eff} = T^s T_v^{1-s}$, где s – параметр модели $s \approx 0.5 - 0.7$. Так, например, при записи константы скорости $k(T)$ в виде обобщенной формулы Аррениуса $k(T) = AT^n \exp(-E_a/kT)$, где E_a – энергия активации и A – предэкспоненциальный множитель, по модели Парка

$$k(T, T_v) = AT_{eff} \exp(-E_a/kT_{eff}).$$

Указанные выше значения T_{eff} интуитивно, без каких-либо теоретических предпосылок учитывают влияние термической неравновесности в ходе химической реакции. Применение этой модели невозможно тогда, когда константа скорости k является постоянной величиной и не зависит от температуры.

Другие CV-модели являются эмпирическими – строящимися на основе общетеоретических представлений, и аналитическими – на основе фундаментальных теоретических принципов. Параметры, входящие в описание первых моделей, могут быть эмпирическими – по результатам экспериментов и сравнений с другими данными, или оценочными, а входящие в описание аналитических моделей – базовыми, определяемыми по известным фундаментальным данным. Для упрощения и в этом случае возможно применение оценочных величин параметров. В эмпирических и аналитических моделях при описании двухтемпературной кинетики наиболее удобным и естественным является представление констант скорости $k(T, T_v)$ в виде произведения $k(T, T_v) = k^0(T)Z(T, T_v)$, где $k^0(T)$ – константа скорости термически равновесной однотемпературной реакции и $Z(T, T_v)$ – фактор неравновесности, учитывающий отклонение от состояния термического равновесия. Значения констант скорости $k^0(T)$ приводятся в базах данных по химической кинетике (например, см. <http://kinetics.nist.gov/index.php>), а также получаются в расчетах по формулам моделей термически равновесных реакций (см. выше Раздел 3.6). Вычисление фактора неравновесности $Z(T, T_v)$ является основным содержанием целевых функций раздела 3.7.

3.7.1 МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ В БИНАРНОЙ СРЕДЕ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА С УЧЕТОМ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТЕЙ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ОБМЕНА КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КВАНТАМИ - МОДЕЛЬ КУЗНЕЦОВА [1]

Допущения

1. Диссоциирующая двухатомная молекула моделируется ангармоническим осциллятором Морзе.
2. Распределение молекул по уровням является квазистационарным распределением Гринора с параметром (химическим потенциалом), выражающимся через T и T_v . При этом T_v соответствует условной температуре заселения первого возбужденного уровня T_1 .

3. Диссоциация происходит только с верхних колебательных уровней. Эффективный колебательный уровень n^* диссоциации молекул разграничивает в пространстве колебательной энергии области быстрого и медленного VV-обмена колебательными квантами по сравнению с колебательно - поступательными VT-переходами.
4. Потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц является экспоненциальным потенциалом отталкивания $V = V_0 \cdot \exp(-\alpha R)$.
5. Эффективность любых частиц M в процессе диссоциации одинакова.

Ограничения

1. Среда, в которой происходит диссоциация, включая и продукты диссоциации, не содержит более (0,1 – 1)% атомов, двухатомных (или, в общем случае – линейных) радикалов в вырожденном орбитальном состоянии (для атомов это состояния, отличное от S, а для двухатомных и других линейных радикалов – от Σ состояния).
2. В случае газовых смесей основные компоненты смеси (с объемной концентрацией более 10%) должны иметь массы молекул, не различающиеся более чем в полтора раза.
3. Параметр отношения частот $y_n = \omega_n / \omega_0$ для эффективного колебательного уровня n^* превышает 0,5: $y_{n^*} > 0,5$.
4. Модель применима при температуре $T \leq T_{gr} = 0,0025 \mu \theta^2 / \alpha^2$

3.7.1.1 ЦФ 57. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, E_v^*(T, x_{AB}))$

- $[AB](v) + [M] \rightarrow A + B + M$;
- $[Z] = \delta/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: x_{AB} ;
- ограничения
 1. компонентов: $m_M > m_{AB} / 4$; проведенные вычислительные эксперименты показали, что для существования единственного корня определяющего трансцендентного уравнения достаточно выполнения этого условия;
 2. аргумента: $T \leq T_{gr} = 0,0025 \mu \theta^2 / \alpha^2$,
 3. параметра – начальной концентрации колебательно-возбужденных молекул AB: $x_{AB} \geq 1,2 x_{AB}^{\min}$;
- замечания:
 - установленное ограничение аргумента T не является абсолютно строгим.

Расчетные формулы

По определению,

$$Z(T, T_v, E_v^*(T, x_{AB})) = \frac{1 - \exp(-\theta / T_v)}{1 - \exp(\theta / T)} \exp \left[E_v^*(T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right], \quad (3.47)$$

где

$$E_v^*(T, x_{AB}) = \theta \frac{1 - y(T, x_{AB})}{2x_e}, \quad x_e = \frac{\omega_e x_e}{\omega_e}; \quad (3.48)$$

$y(T, x_{AB})$ - корень уравнения

$$f(y) = \exp[-a_1(1-y)] - a_2 z(3-z) = 0, \quad (3.49)$$

находящийся в интервале $0,5 < y < 1$, где

$$z(T, x_{AB}) = \exp\left(-\frac{2}{3}\chi_0^{3/2}(T)y\right),$$

$$a_1(T) = 0,6\sqrt{\pi}\chi_0^{3/2}(T), \quad a_2(T, x_{AB}) = \frac{\bar{m}}{\mu} \frac{\chi_0^3(T)}{4\pi^2\lambda^2 x_{AB}},$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{2} \frac{m_A^2 + m_B^2}{m_{AB}^2}, \quad \bar{m} = \frac{m_A m_B}{m_{AB}},$$

μ - приведенная масса частиц АВ и М, вычисляемая по правилу (1.12),

α - обратный радиус Борна-Майера, вычисляемый для пары частиц АВ и М согласно правилу (1.17),

χ_0 - параметр адиабатичности,

$\omega_e, \omega_e x_e$ - колебательная постоянная и постоянная ангармоничности молекулы АВ.

Для газовой смеси, состоящей из заданной пары частиц АВ, М на заданном температурном диапазоне $\langle T_0, T_\kappa \rangle$, определяется минимальное допустимое значение начальной концентрации диссоциирующей молекулы АВ $x_{AB}^{\min}(T)$, при котором возможно существование корня y уравнения (3.49).

$$x_{AB}^{\min} = z_1(3-z_1) \frac{\bar{m}}{\mu} \frac{\chi_0^3(T)}{4\pi^2\lambda^2},$$

где $z_1(T) = \exp\left[-\frac{2}{3}\chi_0^{3/2}(T)\right]$.

x_{AB}^{\min} - монотонно возрастающая функция по аргументу - газовой температуре T , поэтому для практических оценок x_{AB}^{\min} при вычислениях следует брать максимальное значение T из заданного диапазона, т.е. $T=T_\kappa$. В наших вычислениях мы учитываем ограничение начальной концентрации в виде: $x_{AB} \geq 1,2 x_{AB}^{\min}$.

Оценочная формула для минимально допустимого значения начальной концентрации в модели Кузнецова была выведена А. Л. Сергиевской при тестировании данной модели [2]

Характерные величины и примеры

В данном разделе будем считать равнозначными обозначения фактора $Z = Z(T, T_v, E_v^*(T, x_{AB}))$ и $Z = Z(T, T_v, x_{AB})$, имея в виду, что начальная концентрация

диссоциирующих молекул x_{AB} участвует в вычислении фактора Z посредством функции $E_v^*(T, x_{AB})$.

Приведем предварительно подготовленную таблицу, в которой для пары частиц $N_2(v)$ и $\{M\}$ даны ограничения верхней границы температуры T_{gr} (см. ограничение 2) и рекомендованные ограничения снизу начальной концентрации x_{AB}^{min} на двух диапазонах температур: $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ и $\langle 1000 \div 21000 \rangle$:

| AB | M | T_{gr} | x_{AB}^{min} (1000÷11000) | x_{AB}^{min} (1000÷21000) |
|----------------|-------------------------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| N ₂ | Ar | 55468 | 0.0022 | 0.0163 |
| N ₂ | C | 20525 | 0.0678 | 0.1776 |
| N ₂ | C ₂ | 48859 | 0.0045 | 0.0281 |
| N ₂ | C ₂ H | 57295 | 0.0024 | 0.0188 |
| N ₂ | C ₂ H ₂ | 55065 | 0.0028 | 0.0203 |
| N ₂ | CO ₂ | 53633 | 0.0024 | 0.0171 |
| N ₂ | F | 29403 | 0.0231 | 0.0829 |
| N ₂ | N | 30414 | 0.0257 | 0.0954 |
| N ₂ | H ₂ O | 31213 | 0.0205 | 0.0780 |

Рассмотрим несколько примеров расчетов ЦФ57 по первой конструктивной форме $Z(T; \{T_v\}, x_{AB})$, учитывая приведенную выше таблицу. Выберем колебательно возбужденную молекулу $N_2(v)$ и в качестве партнера по столкновению возьмем $M=Ar$, вес которого почти в полтора раза превышает вес N_2 . Зададим температурный диапазон $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ и начальную концентрацию $x_{AB} = 0,05$. Для сравнения проведем эксперимент при тех же условиях, но начальную концентрацию возьмем в 10 раз больше. Оба эксперимента сведены на одном общем графическом поле (рис.3.7.1), где показаны два семейства: $\lg Z(T; \{T_v\}, x_{AB} = 0,05)$ и $\lg Z(T; \{T_v\}, x_{AB} = 0,5)$.

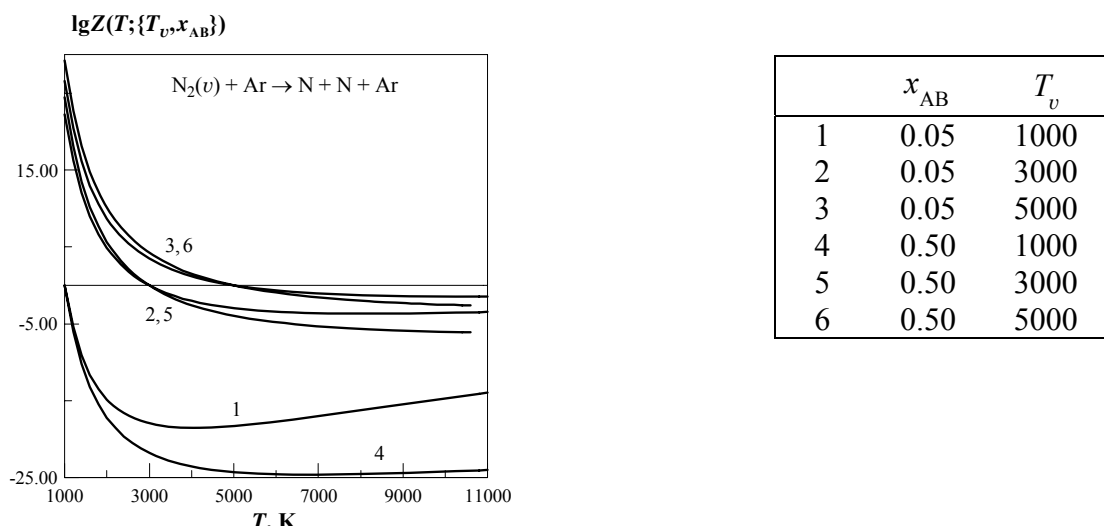


Рис.3.7.1

Теперь для той же колебательно возбужденной молекулы выберем партнера по столкновению, вес которого почти в два раза меньше, например, $M=C$. Для заданной концентрации $x_{AB} = 0,1$ при $1000 \leq T \leq 11000$ сформируем параметрический список

$\{T_v\} = 1000, 3000, 5000, 7000, 10000, 12000$ и получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, x_{AB} = 0,1)$, показанное на рис.3.7.2.

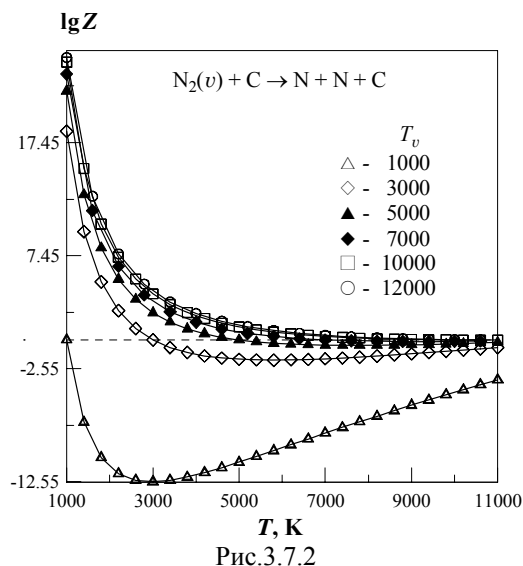


Рис.3.7.2

Перейдем теперь ко второй конструктивной форме $Z(T_v; \{T\}, x_{AB})$, т.е. колебательная температура T_v назначается аргументом семейства $Z(T_v; \{T\}, x_{AB})$, а газовая температура будет семействообразующим параметром и задается списком значений $\{T\}$.

Выберем $AB(v) = I_2(v)$ и попробуем подобрать партнера по столкновению с весом не менее $m_{I_2}/4$, т.е. m_M должен быть не менее 64, например, Kr. Для пары $I_2 + Kr$ верхняя граница температуры $T_{gr} = 1582$, и в соответствии с этим формируем список параметра $\{T\} = 500, 750, 1000, 1250, 1500$. При $T = 1500$ начальная концентрация молекул I_2 $x_{AB}^{min} = 0,1977$. Для расчета полагаем $x_{AB} = 0,5$. На диапазоне колебательной температуры $1000 \leq T_v \leq 6000$ построим семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, x_{AB} = 0,5)$, показанное на рис.3.7.3.

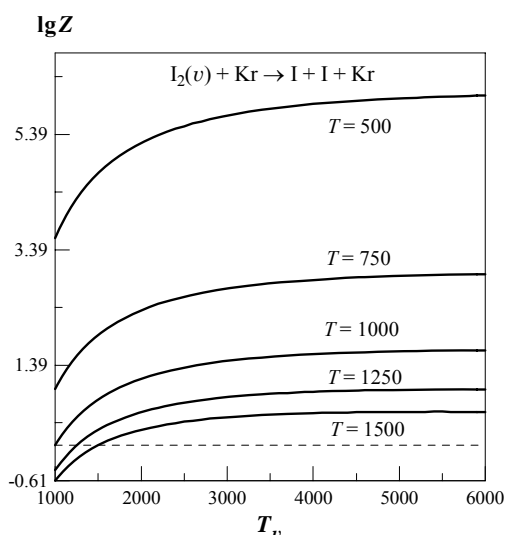


Рис.3.7.3

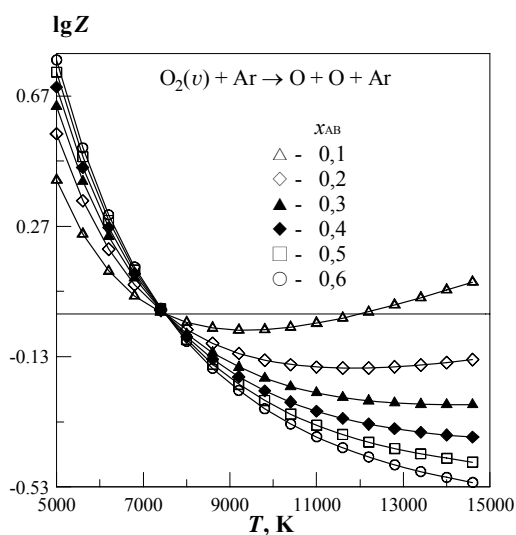


Рис.3.7.4

Перейдем к третьей конструктивной форме $Z(T; T_v, \{x_{AB}\})$ и посмотрим, как влияет начальная концентрация x_{AB} на поведение фактора неравновесности, если все элементы

списка $\{x_{AB}\}$ удовлетворяют условию $x_{AB} > x_{AB}^{\min}$ на определенном температурном диапазоне.

Рассмотрим реакцию $O_2(v) + Ar \rightarrow O + O + Ar$. Для этой пары частиц ограничение по температуре $T < T_{gr} = 17497$. Для $5000 \leq T \leq 15000$ ограничение по начальной концентрации: $x_{AB} > 0,0780$. Выберем фиксированное значение $T_v = 7500$ и построим семействообразующий список $\{x_{AB}\} = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6$. Полученное семейство $\lg Z(T; T_v = 7500, \{x_{AB}\})$ представлено на рис.3.7.4.

3.7.1.2 ЦФ 58. Эффективная колебательная энергия: $E_v^*(T, x_{AB})$

- $[AB](v) + [M] \rightarrow A + B + M$;
- $[E_v^*] = K$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметр целевой функции: x_{AB} ;
- ограничения:
 1. аргумента: $T \leq 0,0025 \mu \theta^2 / \alpha^2$;
 2. параметра среды: $x_{AB} \geq 1,2 x_{AB}^{\min}$.

Расчетные формулы

Величина E_v^* - эффективная колебательная энергия, разграничивающая области быстрого и медленного колебательно-колебательного VV-обмена в сравнении с колебательно-поступательным VT-обменом. Подробное описание этой величины представлено в [3] на стр. 291.

Промежуточная функция E_v^* (3.48), участвующая в ЦФ 57, имеет и самостоятельное значение в описании процесса диссоциации.

По определению,

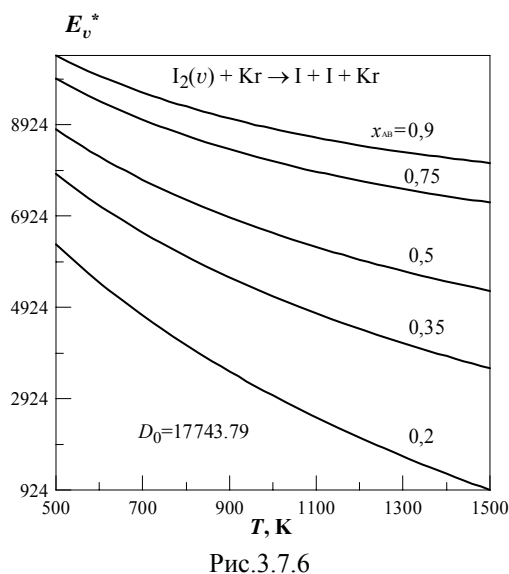
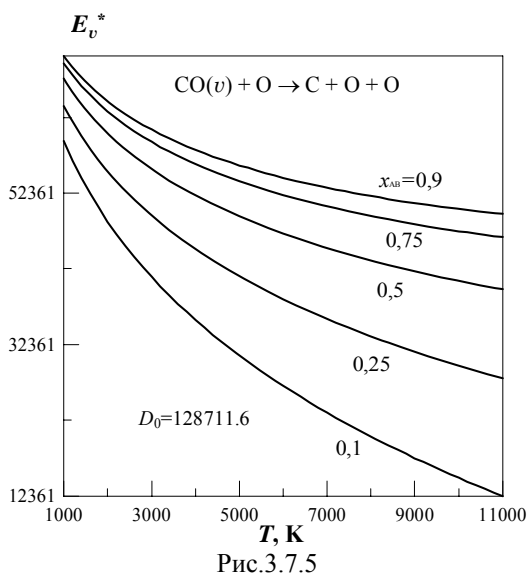
$$E_v^*(T, x_{AB}) = \theta \frac{1 - y(T, x_{AB})}{2x_e},$$

где $y(T, x_{AB})$ - корень уравнения (3.49), находящийся в интервале $0,5 < y < 1,0$; соответствующие расчетные формулы для решения данного уравнения приведены в 3.7.1.1.

Как и в ЦФ 57, здесь следует провести предварительный расчет нижней границы допустимых значений x_{AB} , при которых уравнение относительно y имеет решение.

Характерные величины и примеры

Рассмотрим диссоциацию $CO(v) + O \rightarrow C + O + O$, для которой существует ограничение по аргументу $T < T_{gr} = 19812$. На заданном температурном диапазоне $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ при $x_{AB}^{\min} = 0,0579$ для параметрического списка $\{x_{AB}\} = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,9$ получим семейство $E_v^*(T; \{x_{AB}\})$, показанное на рис.3.7.5.



Рассмотрим другой пример: $AB(v) = I_2(v)$, $M = Kr$. Верхняя граница температурного диапазона: $T < T_{gr} = 1582$. Выберем температурный диапазон $\langle 500 \div 1500 \rangle$, на котором $x_{AB}^{min} \geq 0,1977$. Сформируем параметрический список $\{x_{AB}\} = 0,2; 0,35; 0,5; 0,75; 0,9$ и получаем семейство $E_v^*(T; \{x_{AB}\})$, показанное на рис.3.7.6.

На рис.3.7.5 и 3.7.6 для оценки величины полученных значений E_v^* приведены величины значений энергии диссоциации частиц CO и I₂.

3.7.1.3 ЦФ 59. Фактор неравновесности (первая модификация): $Z(T; T_v, D_0/r)$

- $[AB](v) + \dots \rightarrow A + B + \dots$;
- первая модификация модели Кузнецова (ЦФ 57); модификация состоит в том, что вместо эффективной энергии $E_v^*(T, x_{AB})$, для получения которой необходимо решать трансцендентное уравнение (3.49), берется независимое от температуры T значение $E_v^* = \text{const} = D_0/r$;
- $[Z] = \bar{\sigma}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: r ;
- ограничения: не указаны;
- замечания:

для реализации этой модели фактора неравновесности требуется минимальный набор входных данных: значения энергии диссоциации D_0 и характерной колебательной температуры θ колебательно возбужденной диссоциирующей молекулы. Сравнение ЦФ 59 с исходной моделью ЦФ57 показало, что на отдельных температурных диапазонах параметр r можно подобрать таким образом, что результаты ЦФ 57 и ЦФ 59 при заданной начальной концентрации достаточно близки.

Расчетные формулы

Полагая значение эффективной энергии $E_v^*(T, x_{AB}) = \text{const} = D_0/r$, где r - варьируемый параметр, получаем максимально упрощенное приближение к (3.47):

$$Z(T, T_v, D_0/r) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(\theta/T)} \exp \left[\frac{D_0}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right]. \quad (3.50)$$

Характерные величины и примеры

Данная модификация может быть полезна в практических расчетах прикладных задач, если предварительно провести ряд экспериментов и подобрать параметр r таким образом, чтобы на предполагаемом расчетном температурном диапазоне разница между результатами исходной ЦФ 57 и модифицированной ЦФ 59 была минимальной.

Посмотрим, как зависит фактор неравновесности $Z(T; T_v, D_0/\{r\})$ от варьируемого параметра r .

Рассмотрим диссоциацию молекулы $\text{CO}(v)$ и рассчитаем фактор неравновесности $Z(T; T_v = 5000, D_0/\{r\})$ по модели ЦФ 59, варьируя параметр r , т.е. задавая его параметрическим списком $\{r\} = 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0$. Полученное семейство кривых $\lg Z(T; T_v = 5000, D_0/\{r\})$ представлено на рис.3.7.7. Из рис.3.7.7 видно, что модель ЦФ 59 довольно чувствительна к изменению параметра r .

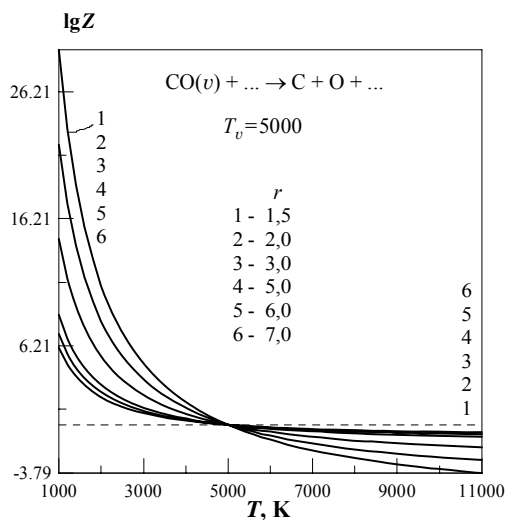


Рис.3.7.7

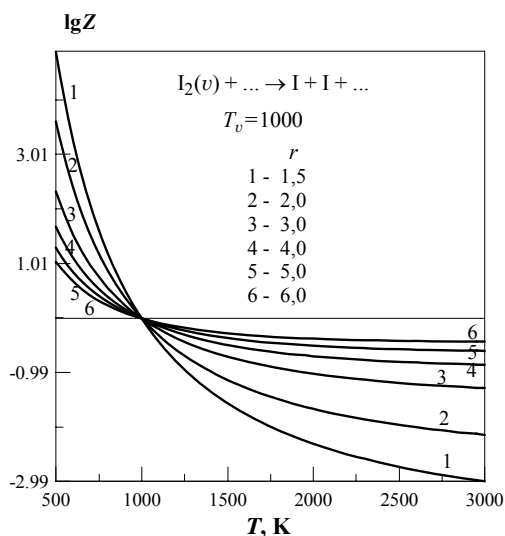


Рис.3.7.8

Рассмотрим диссоциацию молекулы $\text{I}_2(v)$. При расчете фактора неравновесности диссоциации $\text{I}_2(v)$ по ЦФ 57 было получено ограничение диапазона аргумента температуры $T < 1582$. В данной модификации ЦФ 59 нет ограничения на аргумент T , поэтому возможно провести расчет на температурном диапазоне $<500 \div 3000>$, при $T_v = 1000$ и $\{r\} = 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0$. На рис.3.7.8 показаны полученные кривые семейства $\lg Z(T; T_v = 1000, D_0/\{r\})$ для молекулы $\text{I}_2(v)$.

3.7.1.4 ЦФ 60. Фактор неравновесности (вторая модификация): $Z(T, T_v, D_{\text{vig}}(T)/r)$

- $[AB](v)+\dots \rightarrow A+B+\dots$;
- 2-я модифицированная модель Кузнецова (ЦФ 57); модификация состоит в том, что вместо эффективной энергии $E_v^*(T, x_{AB})$ предлагается использовать приближенное значение $E_v^*(T) = D_{\text{vig}}(T)/r$, где $D_{\text{vig}}(T)$ - энергия диссоциации двухатомной молекулы с учетом ее вращения (функция Вигасина [4]);
- $[Z] = \delta/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: r ;
- ограничения: не указаны.

Расчетные формулы

Полагая значение эффективной энергии $E_v^*(T, x_{AB}) = D_{\text{vig}}(T)/r$, получаем

$$Z(T, T_v, D_{\text{vig}}(T)/r) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \exp\left[\frac{D_{\text{vig}}(T)}{r} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v}\right)\right], \quad (3.51)$$

где $D_{\text{vig}}(T)$ - функция Вигасина:

$$D_{\text{vig}}(T) = D_0 - T \frac{1 - (1 + D_0/T) \exp(-D_0/T)}{1 - \exp(-D_0/T)},$$

r - варьируемый параметр.

Применение столь упрощенной замены величины эффективной колебательной энергии становится возможным в результате учета влияния на энергию диссоциации при высокой температуре вращения молекулы из-за центробежного эффекта и дополнительного динамического эффекта при столкновениях с сильно вращающимися молекулами (см. [4]).

Характерные величины и примеры

Рассмотрим диссоциацию молекулы $\text{CO}(v)$ и построим несколько линий семейства $\lg Z(T; T_v = 5000, D_{\text{vig}}(T)/\{r\})$ по модели ЦФ 60, варьируя параметр $\{r\} = 1,5; 2,0; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0$ (рис.3.7.9).

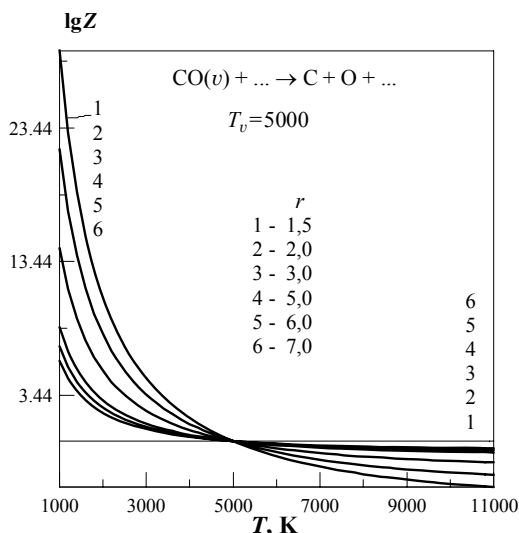


Рис.3.7.9

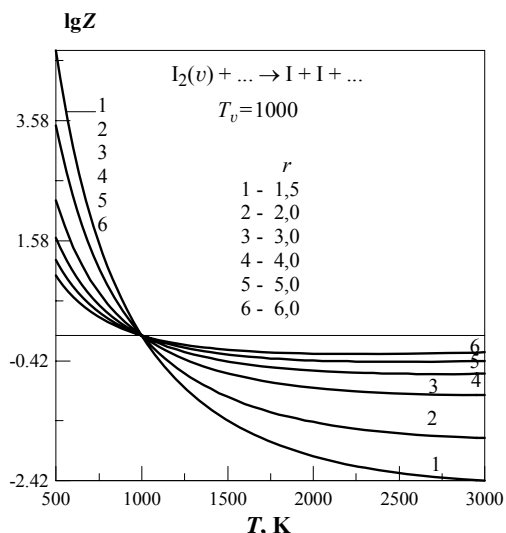


Рис.3.7.10

Для диссоциации молекулы $I_2(v)$ в исходной модели ЦФ 57 существует ограничение $T < 1582$. В данной модификации нет ограничения на аргумент T , поэтому для расчета ЦФ 60 можно использовать диапазон $T = 500 \div 3000$. На рис.3.7.10 показаны линии семейства $\lg Z(T; T_v = 1000, D_{\text{vig}}(T)/\{r\})$ для молекулы I_2 при $\{r\} = 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0$.

Для полноты картины приведем графики функций Вигасина для обеих рассмотренных здесь реакций диссоциации (рис.3.7.11, 3.7.12).

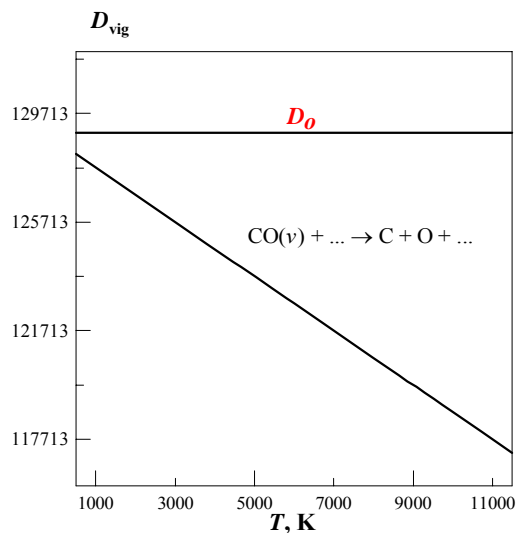


Рис.3.7.11

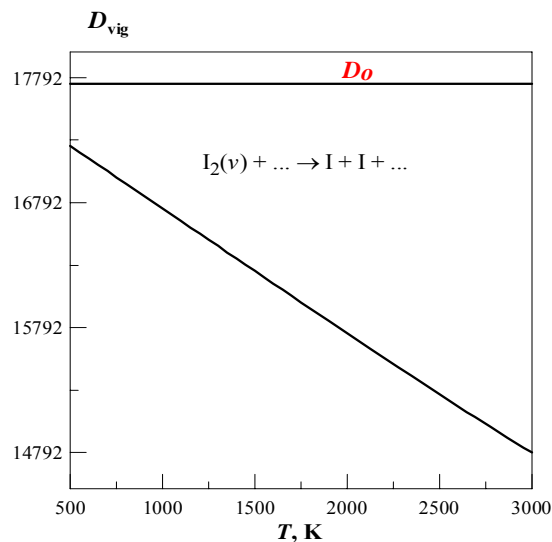


Рис.3.7.12

При построении любых модификаций возникает вопрос о различиях результатов исходной и модифицированной моделей.

Для реакции $CO(v) + O \rightarrow C + O + O$ проведем результаты нескольких экспериментов, чтобы сравнить исходную модель Кузнецова ЦФ 57 и обе модификации фактора Z - ЦФ 59 и ЦФ 60 с различными параметрами r на диапазоне $1000 \leq T \leq 11000$ при $T_v = 5000$. Результаты этих экспериментов показаны на рис. 3.7.13, 3.7.14.

Для $x_{AB} = 0,1$:

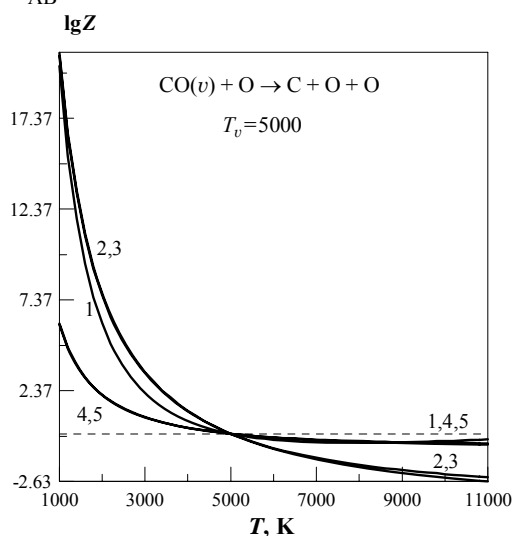


Рис.3.7.13

- 1 – ЦФ57 $\lg Z(T; T_v, E_v^*(T; x_{AB} = 0,1))$
- 2 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r), r = 2,1$
- 3 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r), r = 2,1$
- 4 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r), r = 7,0$
- 5 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r), r = 7,0$

Для $x_{AB} = 0,75$:

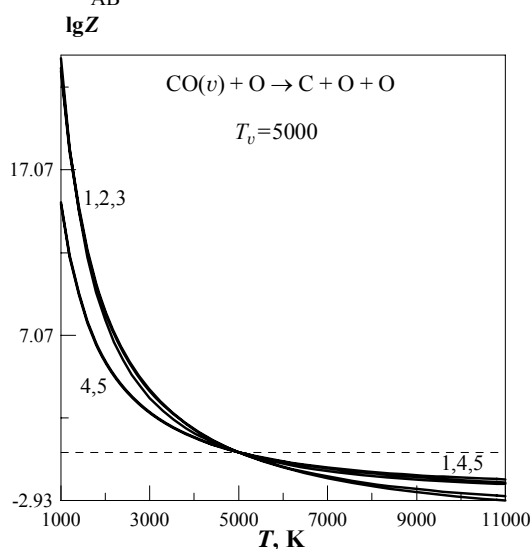


Рис.3.7.14

- 1 – ЦФ57 $\lg Z(T; T_v, E_v^*(T; x_{AB} = 0,75))$
- 2 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r), r = 1,9$
- 3 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r), r = 1,9$
- 4 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r), r = 2,9$
- 5 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r), r = 2,9$

Рисунки 3.7.13 и 3.7.14 демонстрируют влияния на фактор неравновесности этой реакции значений концентрации молекул CO и значений параметра r .

Аналогичные эксперименты проведем для реакции $I_2(v) + Kr \rightarrow I + I + Kr$, на диапазоне $T = 500 \div 1500$ при $T_v = 1000$. Результаты этих экспериментов показаны на рис.3.7.15, 3.7.16.

Для $x_{AB} = 0,2$:

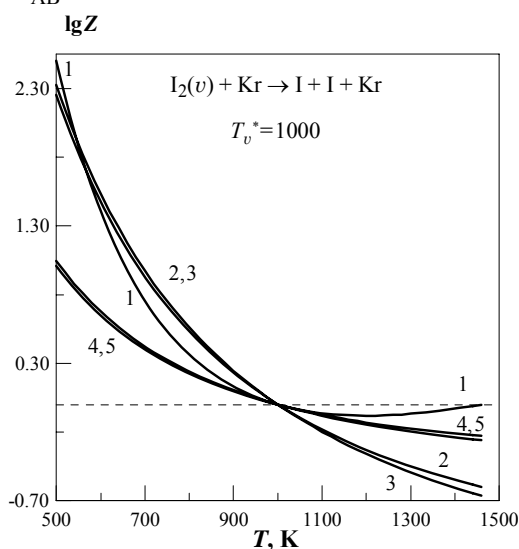


Рис.3.7.15

- 1 – ЦФ57 $\lg Z(T; T_v, E_v^*(T; x_{AB} = 0,2))$
- 2 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r)$, $r = 3,0$
- 3 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r)$, $r = 3,0$
- 4 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r)$, $r = 6,0$
- 5 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r)$, $r = 6,0$

Для $x_{AB} = 0,75$:

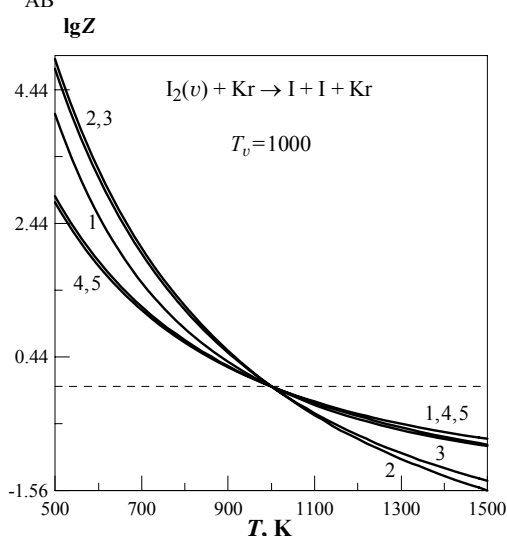


Рис.3.7.16

- 1 – ЦФ57 $\lg Z(T; T_v, E_v^*(T; x_{AB} = 0,75))$
- 2 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r)$, $r = 1,5$
- 3 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r)$, $r = 1,5$
- 4 – ЦФ59 $\lg Z(T; T_v, D_0/r)$, $r = 2,5$
- 5 – ЦФ60 $\lg Z(T; T_v, D_{\text{vig}}(T)/r)$, $r = 2,5$

Для приведенных здесь примеров с обеими реакциями параметры r подбирались таким образом, чтобы получаемые приближения были близки к результату исходной модели ЦФ 57. На полном температурном диапазоне качество приближений неодинаково: при меньших значениях r приближение к исходной модели лучше получается при $T < T_v$, при больших – при $T > T_v$.

В результате можно сделать некоторые предложения по применению модифицированных моделей. Прежде всего, обратим внимание на то, что обе модификации заменяют множитель $E_v^*(T, x_{AB})$ под экспонентой в выражении (3.47) ЦФ 57: в первой модификации – просто константой D_0/r , во второй модификации – некоторой почти линейной функцией $D_{\text{vig}}(T)/r$.

Чтобы выявить качество вводимых модификаций, вернемся к ЦФ 58 и рассмотрим рис.3.7.5 и рис.3.7.6, на которых показаны соответствующие функции $E_v^*(T; \{x_{AB}\})$ для реакций $\text{CO}(v) + \text{O} \rightarrow \text{C} + \text{O} + \text{O}$ и $\text{I}_2(v) + \text{Kr} \rightarrow \text{I} + \text{I} + \text{Kr}$. В обоих случаях эффективная энергия

$E_v^*(T, x_{AB})$ кроме зависимости от аргумента T зависит и от других параметров: от свойств партнера по столкновению, участвующего в реакции, и от начальной концентрации диссоциирующей молекулы x_{AB} . Кроме того, для каждой новой частицы M будет установлено свое ограничение температурного диапазона, в котором применима модель.

Поэтому имеет смысл говорить лишь о некоторых локальных заменах эффективной колебательной энергии константой, а лучше – линейной по T функцией.

Для этого можно воспользоваться ЦФ 58 для каждой реакции с учетом известных начальных концентраций x_{AB} предварительно провести подготовительные расчеты по следующей схеме:

- 1) для всех пар $AB(v)$ и M получить верхние температурные границы $T_{gr}(AB, M)$,
- 2) принять решение об общем температурном диапазоне, в котором будут проводиться серийные расчеты,
- 3) на установленном температурном диапазоне $\langle T_0 \div T_k \rangle$ для каждой пары (колебательно возбужденной молекулы $AB(v)$ и частицы M) с учетом начальной концентрации x_{AB} провести расчет функции $E_v^*(T, x_{AB})$, получить два вспомогательных параметра:

$$e_0 = E_v^*(T_0, x_{AB}), \quad e_k = E_v^*(T_k, x_{AB}),$$

и вместо $E_v^*(T, x_{AB})$ в выражении (3.47) для Z использовать простую линейную по T функцию

$$L(T) = e_0 + E_{prob}(T - T_0), \tag{3.52}$$

где $E_{prob} = (e_k - e_0) / (T_k - T_0)$.

Покажем на тех же реакциях, как работает предлагаемая схема расчетов.

Для реакции $CO(v) + O \rightarrow C + O + O$ при $x_{AB} = 0,1$ из расчетных данных (см. рис.3.7.5) берем параметры $e_0 = E_v^*(T=1000, x_{AB}=0,1) = 59221$ и $e_k = E_v^*(T=11000, x_{AB}=0,1) = 12361$, находим коэффициент $E_{prob} = -4,68600$ и получаем хорошее совпадение кривых $1 - \lg Z(T; T_v = 5000, E_v^*(T; x_{AB} = 0,1))$ и $2 - \lg Z(T; T_v = 5000, L(T))$, как показано на рис.3.7.17.

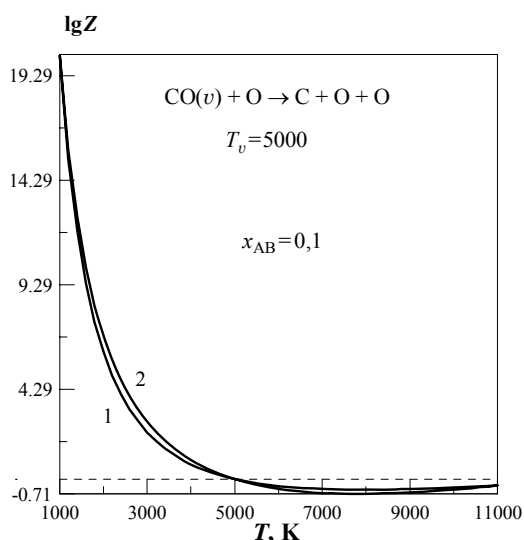


Рис.3.7.17

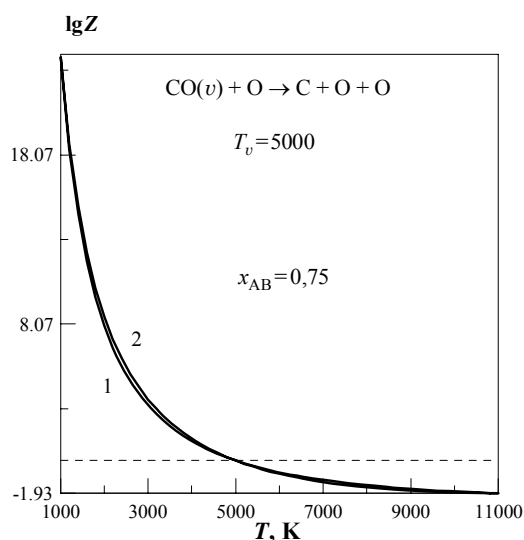


Рис.3.7.18

При $x_{AB} = 0,75$ берем из другого варианта, представленного на рис.3.7.5, параметры $e_0 = E_v^*(T = 1000, x_{AB} = 0,75) = 69517$, $e_\kappa = E_v^*(T = 11000, x_{AB} = 0,75) = 46525$, находим коэффициент $E_{prob} = -2,29920$. На рис.3.7.18 показано сравнение результатов 1 – исходной модели ЦФ 57 $\lg Z(T; T_v = 5000, E_v^*(T; x_{AB} = 0,75))$ и 2 – построенного приближения $\lg Z(T; T_v = 5000, L(T))$.

Аналогичные эксперименты проведены с реакцией $I_2(v) + Kr \rightarrow I + I + Kr$ в тех же температурных условиях, что и ранее (см. рис.3.7.6): температурный диапазон в соответствии с модельным ограничением $T = 500 \div 1500$, $T_v = 1000$. Рассмотрены два варианта для начальной концентрации x_{AB} и насчитанные ранее значения $E_v^*(T, x_{AB} = 0,2)$, $E_v^*(T, x_{AB} = 0,75)$. Сравнение результатов исходной модели ЦФ 57 $\lg Z(T; T_v, E_v^*(T; x_{AB}))$ и построенного приближения $\lg Z(T; T_v, L(T))$ приведено на рис.3.7.19 и 3.7.20. Кривые 1 – результаты расчета по полной модели, кривые 2 – результаты расчета по предлагаемому алгоритму модификации.

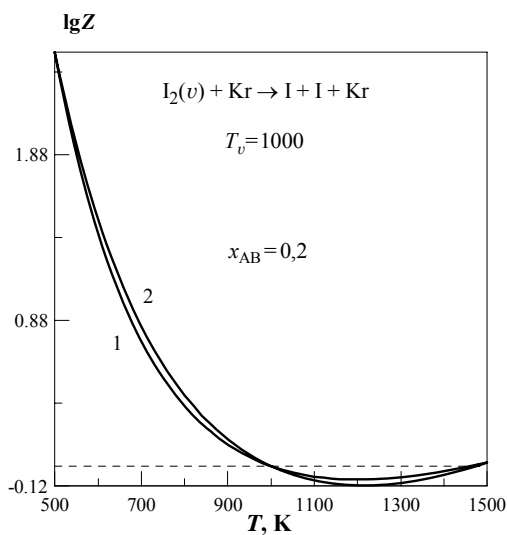


Рис.3.7.19

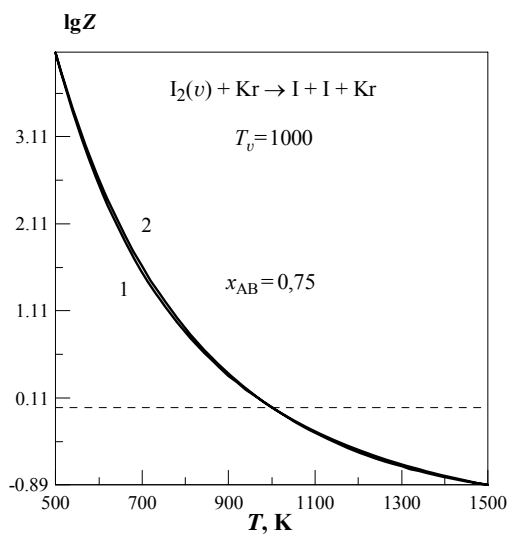


Рис.3.7.20

3.7.2 АДИАБАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СМЕХОВА [5-8]

Допущения

1. Диссоциирующая молекула моделируется гармоническим или ангармоническим осциллятором Морзе и жестким ротатором. Распределение молекул по вращательным и колебательным уровням является больцмановским; вращательная температура T_r равна поступательной температуре газа T .
2. Энергетический порог диссоциации учитывает снижение энергии диссоциации за счет колебательно-вращательного возбуждения.
3. Эффективное сечение диссоциации с ν -го колебательного уровня вблизи порога диссоциации аппроксимируется ступенчатой функцией. Величина сечения определяется адиабатическим принципом Мессе.

Ограничение

Модель применима при температуре $T \leq D_0/2$.

3.7.2.1 ЦФ 61. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v) + [M] \rightarrow A + B + M$;
- $[Z] = \bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: $T \leq D_0/2$;
- замечания: нет.

Расчетные формулы

По определению

$$Z(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \frac{\Phi(T, T_v)}{\Phi(T, T)},$$

где

$$\Phi(T, T_v) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} A_m \exp\left[-E_m \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T}\right)\right], \quad \Phi(T, T) = \sum_{m=0}^{m_{\max}} A_m,$$

$$A_m = (D_0 - E_m)(D_0 - E_m + 2T) \exp(-\beta \sqrt{D_0 - E_m}),$$

$$E_m = m\theta(1 - 0,25m\theta/D_0), \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}, \quad m_{\max} = 2 \left\lfloor \frac{D_0}{\theta} \right\rfloor - \text{целая часть,}$$

$$\beta = 0,016158 \frac{\sqrt{\mu}}{\alpha},$$

μ, α - приведенная масса и обратный радиус для пары частиц АВ и М, вычисляемые согласно общим правилам (1.12), (1.17).

Характерные величины и примеры

Возьмем для примера реакцию $\text{CO}(v) + \text{Ar} \rightarrow \text{C} + \text{O} + \text{Ar}$ и покажем ЦФ 61 в обеих конструктивных формах: по аргументу T с параметрическим заданием колебательной температуры $\{T_v\}$ и по аргументу T_v с параметрическим заданием газовой температуры $\{T\}$.

Согласно ограничению, указанному автором, модель применима при температурах $T \leq D_0/2$, т.е. в данном случае $T < 64356$. Ограничений на соотношение T и T_v авторами не указано.

Автор утверждает, что модель хорошо работает как при недовозбуждении колебательной энергии ($T_v < T$), так и при перевозбуждении ($T_v > T$). Получим ЦФ 61 при различных соотношениях T и T_v с учетом указанного температурного ограничения.

Для реакции диссоциации молекулы $\text{CO}(v)$ при столкновении с Ar выберем температурный диапазон $T = 4000 \div 14000$, параметрический список $\{T_v\} = 3000, 7000, 15000$

и построим фактор неравновесности этой реакции по первой конструктивной форме. На рис.3.7.21 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$.

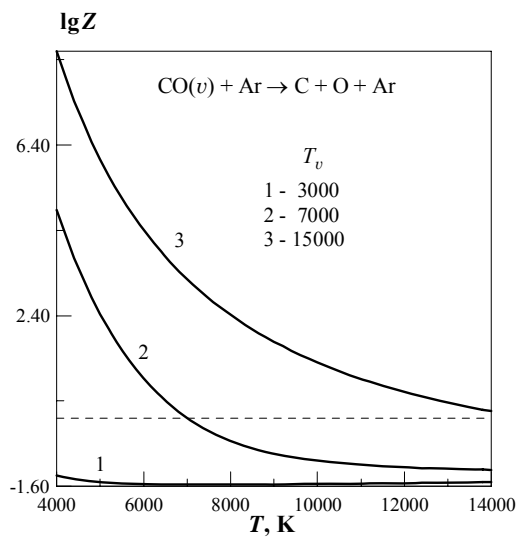


Рис.3.7.21

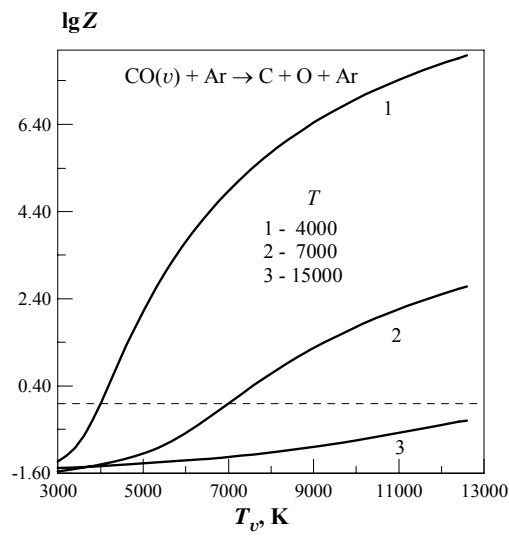


Рис.3.7.22

На рис.3.7.22 показан расчет фактора неравновесности по второй конструктивной форме $\lg Z(T_v, \{T\})$ для выбранной реакции в заданных условиях: $3000 \leq T_v \leq 13000$, $\{T\} = 4000, 7000, 15000$.

3.7.3 МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ С УЧЕТОМ РЕЗОНАНСНОГО И НЕРЕЗОНАНСНОГО КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ЭНЕРГООБМЕНА - МОДЕЛЬ ГОРДИЕЦА [9-11]

Допущения

1. Диссоциирующая двухатомная молекула моделируется ангармоническим осциллятором Морзе. Диссоциация молекул происходит только с граничного колебательного уровня или с группы уровней у границы диссоциации.
2. Среди процессов колебательно-колебательного и колебательно-поступательного энергообмена (VV- и VT-процессов) основную роль в заселении колебательных уровней n с энергией $E_n < D_0$ - T играют только одноквантовые переходы. На нижних колебательных уровнях VV-процессы доминируют над VT-процессами так, что $\frac{3}{2} Q_{10}^{01} / P_{10} > 1$.
Зависимость вероятностей $Q_{n+1,n}^{01}$ (VV-процесс) и $P_{n,n+1}$ (VT-процесс) от номера колебательного уровня n аппроксимируются в рамках SSH теории. Между сталкивающимися частицами действует отталкивательный экспоненциальный потенциал Борна-Майера.
3. Диссоциация исследуется при квазистационарном режиме колебательной релаксации, т.е. при установлении квазистационарного распределения молекул по колебательным уровням.
4. Рассматривается среда, состоящая из молекул АВ и бесструктурных частиц М с массой m_Z .

Ограничения

Соотношение температур T и T_v не регламентируется.

3.7.3.1 ЦФ 62. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v)+[M] \rightarrow A+B+M$;
- $[Z]=\bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: нет;
- авторское ограничение: модель неприменима при следующем отношении вероятности VV-процесса к вероятности VT-процесса на нижних колебательных уровнях

$$\frac{3}{2} Q_{10}^{01} / P_{10} > 1;$$

- замечания:
 1. зависимости вероятностей $Q_{n+1,n}^{01}$ и $P_{n+1,n}$ от номера колебательного уровня n аппроксимируются в рамках SSH-теории;
 2. в вычислительном процессе возможны два типа непредсказуемых прерываний, после которых продолжение расчета невозможно: для данной пары компонентов и для некоторой комбинации аргументов T и T_v одно из определяющих трансцендентных уравнений может не иметь решения.

Расчетные формулы

По определению

$$Z(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T)} \cdot \Phi(T, T_v).$$

Согласно авторскому ограничению, модель неприменима при $\frac{3}{2}(P_{10}/Q_{10}^{01}) < 1$, где

$$Q_{10}^{01}/P_{10}(T) = \frac{8}{3} \frac{\omega_e x_e}{\theta} \lambda^2 \exp\left(\frac{2}{3} y_z\right),$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{2} \frac{m_A^2 + m_B^2}{m_{AB}^2}, \quad y_z = 0,32 \frac{\theta}{\alpha^M} \sqrt{\frac{\mu}{T}},$$

μ – приведенная масса пары частиц АВ и М, вычисляемая по общему правилу (1.12).

Однако выражения для главного множителя $\Phi(T, T_v)$, характеризующего степень неравновесности, различны для разных режимов протекания VV – процессов релаксации.

Расчет фактора неравновесности $Z(T, T_v)$ (или $\Phi(T, T_v)$) требует знания неравновесной функции распределения молекул по колебательным уровням вплоть до граничного уровня, с которого происходит диссоциация молекул.

Отметим, что вид неравновесной колебательной функции распределения существенно различен для двух режимов релаксации. Так, при режиме нерезонансной VV – релаксации заселенности высоковозбужденных колебательных уровней формируются в результате VT – процессов и процессов нерезонансного VV – обмена при столкновении с молекулами на низковозбужденных уровнях. При резонансной VV – релаксации на уровнях выше уровня,

соответствующего минимуму триноровского распределения, формируется пологое плато, обусловленное резонансными или квазирезонансными VV – процессами при столкновении двух возбужденных молекул и наличием потока колебательных квантов на более высокие уровни, где становится эффективной VT – релаксация.

Ниже фактор неравновесности $Z(T, T_v)$ будет представлен для двух режимов VV – релаксации.

Режим нерезонансной VV – релаксации

Этот режим реализуется при условии

$$\frac{T_v}{T} \leq \frac{\Theta}{2\omega_e x_e (n_{\min} - 0,5)}; \quad (3.53)$$

Здесь n_{\min} – номер колебательного уровня, который является меньшим из двух величин:

$$n_{\min} = \min(n^*, n_0), \text{ где}$$

$$n^* = \frac{1}{\delta_\Sigma} \ln \left(\frac{3}{2} \xi \frac{Q_{10}^{01}}{P_{10}} \right), \quad \xi = \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T_v} \right) \right] \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta}{T_v} + \delta_{VV} \right) \right]^{-2},$$

а величина n_0 определяется из трансцендентного уравнения:

$$\begin{aligned} & \frac{8}{\delta_{VV}^3} \frac{\omega_e x_e}{T} (n_0 + 1) \left[1 - \exp \left(-\frac{2\omega_e x_e}{T} n_0 + \frac{\omega_e x_e}{T} + \delta_{VV} \right) \right]^2 = \\ & = \exp \left\{ \frac{\omega_e x_e}{T} n_0^2 - \left(\delta_{VV} + \frac{2\omega_e x_e}{T} \right) n_0 + \frac{1}{2} + \frac{\omega_e x_e}{T} \right\}. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Для оценки значения n_0 можно использовать следующее приближенное аналитическое решение уравнения (3.54):

$$n_0 = 1 + \frac{\delta_{VV}}{2} \frac{T}{\omega_e x_e} + \left[\left(1 + \frac{\delta_{VV}}{2} \frac{T}{\omega_e x_e} \right)^2 + \left[\ln \left(\frac{8}{\delta_{VV}^2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\omega_e x_e}{T} \right] \frac{T}{\omega_e x_e} \right]^{1/2}.$$

По физическому смыслу величина n^* есть номер колебательного уровня, на котором сравнивается вероятность VT – релаксации и вероятность нерезонансной VV – релаксации. Величина n_0 есть номер уровня, соответствующий минимуму триноровской колебательной функции распределения, причем такой, что на этом уровне вероятности резонансного и нерезонансного VV –обмена равны. Заметим, что неравенство (3.53) выполняется при всех $T_v \leq T$, а также при незначительном превышении T_v над T .

При выполнении (3.53) имеем

$$\Phi(T, T_v) = \exp \left\{ n^{**} \Theta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right\}, \text{ где}$$

$$n^{**} = n^* + \frac{\Theta}{2\delta_\Sigma} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) + \frac{1}{2}.$$

Режим резонансной VV – релаксации

Этот режим реализуется при условии, обратном (3.53), и фактически имеет место при значительном превышении колебательной температуры T_v над поступательной T . При

получении аналитического выражения для $\Phi(T, T_v)$ в предэкспоненциальном множителе в выражениях для VV и VT-вероятностей по SSH теории принимается зависимость, соответствующая модели гармонического осциллятора: $\delta^0 = n + 1$.

В этом случае имеем

$$\Phi(T, T_v) = \frac{B(n_2)}{n_2 + 1} P \exp\left(\frac{E_{n_2}}{T} + \delta_{VT} n_2\right). \quad (3.55)$$

Параметры P , $B(n_2)$ равны

$$P = \frac{T}{12\omega_e x_e} \frac{\delta_{VV}^3}{\delta_{VT}} \frac{P_{10}}{Q_{10}}, \quad B(n_2) = \delta_{VT} \left(\frac{\omega_{n_2}}{T} - \frac{1}{n_2 + 1}\right)^{-1}, \text{ где}$$

$$\omega_{n_2} = \Theta - (n_2 - 1)2\omega_e x_e, \quad E_{n_2} = n_2[\Theta - (n_2 - 1)\omega_e x_e].$$

Здесь n_2 – номер колебательного уровня, соответствующий концу пологого плато колебательной функции распределения. Значения n_2 определяются из трансцендентного уравнения:

$$P[1 + B(n_2)] \exp(\delta_{VT} n_2) = (n_2 + 1) \exp\left(-\frac{\omega_e x_e}{T} n_1^2 - \frac{1}{2}\right) + P \exp(\delta_{VT} n_1), \quad (3.56)$$

где n_1 – номер уровня, соответствующего минимуму триноровской функции распределения с колебательной и поступательной температурами T_v и T :

$$n_1 = \frac{T}{T_v} \frac{\Theta}{2\omega_e x_e} + \frac{1}{2}. \quad (3.57)$$

Для весьма типичного случая $B(n_2) \ll 1$ уравнение (3.53) имеет простое решение:

$$n_2 = \frac{1}{\delta_{VT}} \ln \left[\frac{n_1 + 1}{P} \exp\left(-\frac{\omega_e x_e}{T} n_1^2 - \frac{1}{2}\right) + \exp(\delta_{VT} n_1) \right]. \quad (3.58)$$

Если полученные при решении трансцендентного уравнения значения n_2 превосходят значения $2D_0/\Theta$, то в формуле (3.55) для величины E_{n_2}/T следует положить $E_{n_2}/T = D_0/T$.

Введение такой поправки связано с тем, что используемая здесь модель осциллятора Морзе со спектроскопическими параметрами молекулы Θ и $\omega_e x_e$ может давать значения энергии высоковозбужденных колебательных уровней E_n , превосходящие эмпирическое значение энергии диссоциации молекулы. Поэтому для повышения точности расчета энергию таких уровней следует положить равной D_0 .

Отметим также, что переход от режима нерезонансной VV-релаксации к режиму резонансной VT-релаксации сопровождается в предлагаемой модели не плавным, а скачкообразным изменением параметра неравновесности $\Phi(T, T_v)$. Объясняется это использованием здесь приближенных аналитических формул и обусловлено резким изменением вида колебательной функции распределения при смене режимов VV-релаксации.

Характерные величины и примеры

При проведении расчетов по ЦФ 62 возможны непредсказуемые прерывания. Причинами этих прерываний могут быть либо отсутствие решения уравнения (3.54) относительно $n_0(T)$, либо отсутствие решения уравнения (3.55) относительно $n_2(T, T_v)$.

Условие применимости модели $Q_{10}^{01}/P_{10} > 2/3$ может быть проверено непосредственно после выбора пары компонентов АВ и М.

Приведем некоторые примеры ограничений температуры T_{gr} , полученных для отдельных пар АВ, М по условию $Q_{10}^{01}/P_{10} > 2/3$:

| | | | | | | | | | | | |
|----------|----------------|-------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------|
| АВ | N ₂ | NO | O ₂ | N ₂ | O ₂ | CO | CO | I ₂ | I ₂ | O ₂ | FO |
| М | Ar | Ar | Ar | O ₂ | N ₂ | N ₂ | O ₂ | I ₂ | N ₂ | N | CO |
| T_{gr} | 27210 | 19960 | 14320 | 16640 | 19030 | 31420 | 14290 | 1750 | 420 | 7390 | 6790 |

Рассмотрим поведение корня уравнения (3.54) $n_0(T)$. Возьмем реакции $N_2(v)+Ar \rightarrow N+N+Ar$ и $N_2(v)+O_2 \rightarrow N+N+O_2$ и на разрешенных диапазонах получим функции $n_0(T)$ (рис.3.7.23, 3.7.24).

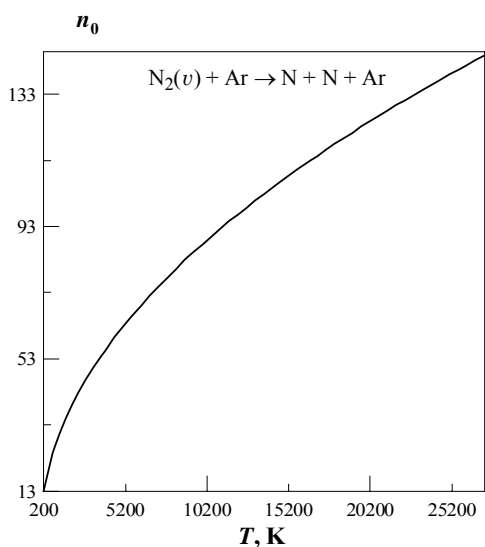


Рис.3.7.23

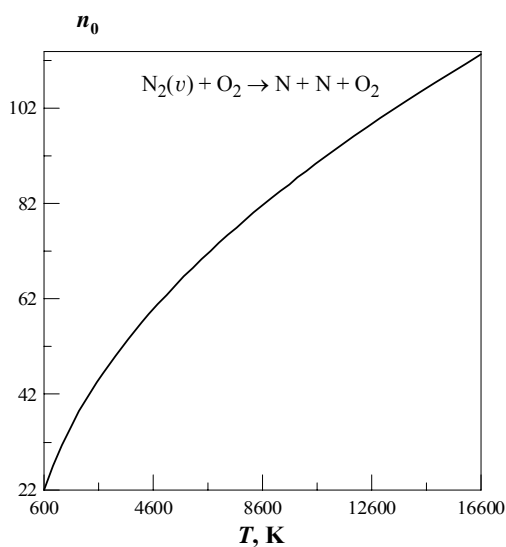


Рис.3.7.24

В расчетных формулах фактора неравновесности ЦФ 62 фактически имеются две ситуации: переход от нерезонансного режима к резонансному и смена формул при вычислении n_2 . В соответствии с этим, важными точками являются, во-первых, точка T_r – точка перехода из одного режима в другой, и, во-вторых, в резонансном режиме точка T^* – переход значений функции $n_2(T, T_v)$ через значение $2D_0/\theta$. Характерное сочетание обеих значимых точек для первой конструктивной формы $Z(T; T_v = 5000)$ на температурном диапазоне $<500 - 1750>$ показано на рис.3.7.25.

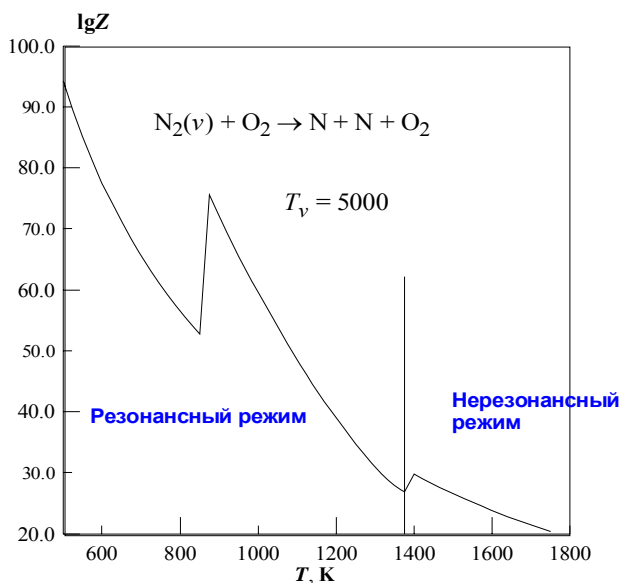


Рис.3.7.25

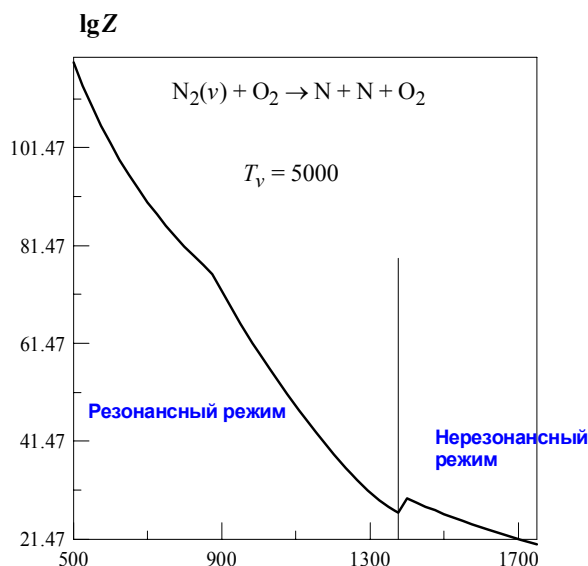


Рис. 3.7.26

На графике (рис.3.7.25) видно, что перемена формул при $T = T_r = 1382$ происходит более плавно, чем перемена формул при $T = T^* = 873$.

При изучении модели Гордиеца была разработана процедура сглаживания кривых при смене режима и переходе от одной формулы к другой. Применение этой процедуры приводит к более плавному поведению фактора неравновесности на всем температурном диапазоне (рис. 3.7.26).

Для той же реакции построено семейство функций на температурном диапазоне $T = 500-10500$ с несколькими значениями параметра $\{T_v\} = 6000, 8000, 10000, 15000$ (рис.3.7.27). На рисунке видно, что все кривые описывают фактор неравновесности сначала в резонансном режиме, более или менее плавно переходящем в нерезонансный режим. Заметные скачки на всех кривых соответствуют смене формул при вычислении n_2 , происходящей в резонансном режиме. На рис.3.7.28 представлены значения lgZ , полученные с использованием процедуры сглаживания.

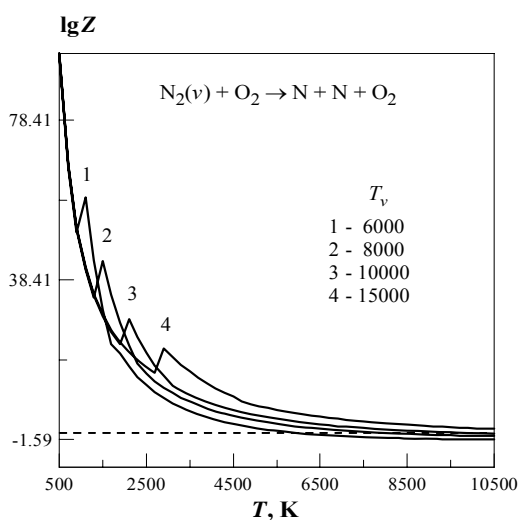


Рис.3.7.27

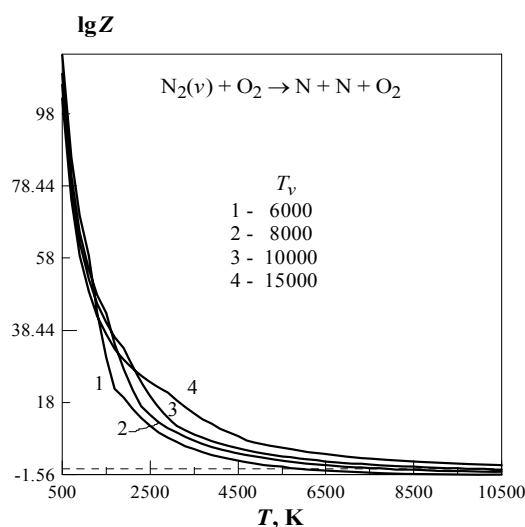


Рис. 3.7.28

Вторая конструктивная форма $\lg Z(\{T\}, T_v)$, т.е. фактор неравновесности как функция колебательной температуры с параметром T – поступательная температура, представлена на рисунках: 3.7.29 и 3.7.29а, слева – авторский вариант, справа – вариант с учетом разработанной процедуры сглаживания.

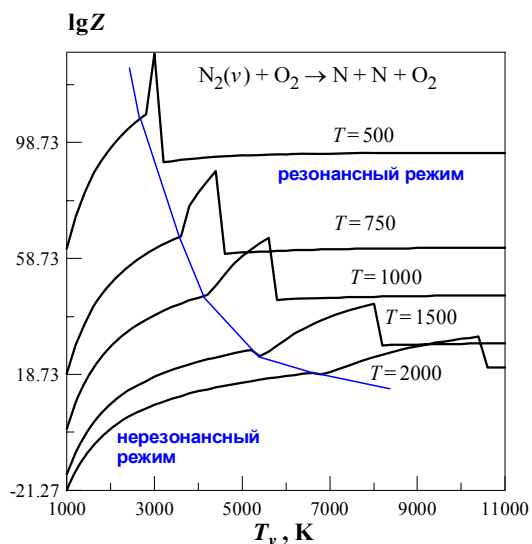


Рис.3.7.29

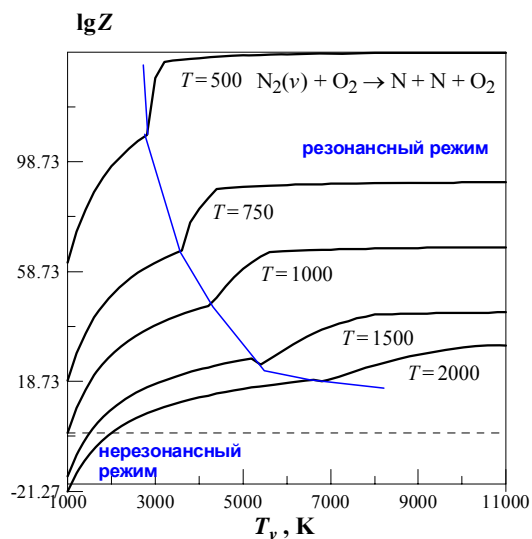


Рис. 3.7.29а

В таблице даны значения граничной температуры T_{vr} , при которой происходит смена режима, и температуры T_v^* , при которой происходит смена формул при расчете фактора неравновесности реакции диссоциации $N_2(v)+O_2 \rightarrow N+N+O_2$ в резонансном режиме.

| N2(v)+O2 → N+N+O2 | | |
|-------------------|----------|---------|
| T | T_{vr} | T_v^* |
| 500 | 2991 | 3158 |
| 750 | 3673 | 4406 |
| 1000 | 4249 | 5624 |
| 1500 | 5213 | 8002 |
| 2000 | 6604 | 10426 |

3.7.4 МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ АНГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА С УЧЕТОМ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ГРАНИЦЫ ОБЛАСТЕЙ БЫСТРОГО И МЕДЛЕННОГО ОБМЕНА КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КВАНТАМИ, ОБОБЩЕННАЯ НА ПРОИЗВОЛЬНЫЕ ГАЗОВЫЕ СРЕДЫ - МОДЕЛЬ КУЗНЕЦОВА ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД [12]

Допущения

1. Кроме инертных частиц и молекул АВ смесь содержит в произвольных концентрациях атомы А, В и другие радикалы, а также другие двухатомные (и более сложные) молекулы CD, отличающиеся от инертных частиц тем, что имеют в своем спектре частоту колебаний ω_0^{CD} , близкую к частоте ω_0^{AB} молекулы АВ, т.е. не отличающуюся от ω_0^{AB} более, чем на 20%:

$$\left| \frac{\omega_0^{AB} - \omega_0^{CD}}{\omega_0^{AB}} \right| \leq 0,2.$$

2. Диссоциация происходит только с верхних колебательных уровней. Эффективный колебательный уровень n^* диссоциации молекул разграничивает в пространстве колебательной энергии области быстрого и медленного VV-обмена колебательными квантами по сравнению с колебательно-поступательными VT-переходами.
3. Потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц является экспоненциальным потенциалом отталкивания $V = V_0 \exp(-\alpha_i R)$.
4. Компоненты газовой смеси распределены по определенным группам

Ограничения

1. Предполагается, что среда, в которой происходит диссоциация, включая и продукты диссоциации, не содержит более (0.1 – 1)% атомов, двухатомных (или, в общем случае, линейных) радикалов в вырожденном орбитальном состоянии (для атомов это состояние, отличное от S, а для двухатомных и других линейных радикалов – от Σ -состояния).
2. Параметр отношения частот для эффективного колебательного уровня n^* $y_{n^*} = \omega_n^{AB} / \omega_0^{AB} > 0,5$, что является соблюдением условия одноквантового VV-обмена.

3.7.4.1 ЦФ 63. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v) + [CD] + [R] + (Mi) \rightarrow A + B + CD + R + (Mi)$;
- $[Z] = \bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: начальные концентрации компонентов смеси;
- ограничения: не указаны;
- замечания:
 1. каждая среда задается набором молярных долей компонентов среды; если начальная молярная доля диссоциирующей молекулы АВ будет слишком мала, то модель может не иметь решения;
 2. оценочной функции для нижней границы молярной доли диссоциирующей молекулы (подобной x_{AB}^{\min} в ЦФ 57) в данной модели нет.

Расчетные формулы

Компоненты среды распределены по ролевым группам, и участие каждой группы в формировании решения регламентировано номерами групп. Считается, что кроме колебательно возбужденной молекулы АВ(ν) (группа 0) в среде присутствуют:

- продукты диссоциации - атомы А (группа 1), атомы В (группа 2),
- молекулы CD, имеющие в своем спектре частоту колебаний ω^{CD} , близкую к частоте ω^{AB} (группа 3),
- радикалы R, находящиеся в вырожденном электронном состоянии (группа 4),
- нейтральные частицы M_i (группы 5,6,...).

В авторском варианте модели расчетные формулы даны для случая произвольного числа молекул CD, радикалов R и нейтральных компонентов. Для определенности и лучшего понимания примеров мы ограничиваем состав среды: кроме диссоциирующей молекулы АВ(ν) и продуктов диссоциации А, В в среде рассматриваем молекулы CD только одного вида, радикалы – только одного вида и не более трех нейтральных частиц M, различающихся массами. В расчетном варианте компоненты среды имеют свои номера:

- 0 - колебательно возбужденные диссоциирующие молекулы АВ,
- 1 - атомы А,
- 2 - атомы В,
- 3 - молекулы CD,
- 4 - радикалы R,
- 5 - нейтральные частицы M_1 ,
- 6 - нейтральные частицы M_2 ,
- 7 - нейтральные частицы M_3 .

По определению

$$Z(T, T_\nu) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_\nu)}{1 - \exp(-\theta/T)} \exp\left[\frac{\theta}{2x_e}(1-Y)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\nu}\right)\right],$$

где $Y(T)$ – корень трансцендентного уравнения

$$\exp[-0,6\sqrt{\pi}(1-Y)g_{AB}] = \frac{1}{4\pi^2\lambda} \sum_{i=0}^7 F_i, \quad (3.59)$$

$$g_{AB} = \gamma_0[0], \quad \gamma_0[i] = \frac{0,32}{al[i]} \theta \sqrt{\frac{\mu[i]}{T}}, \quad \mu[i] = \frac{m_{AB}mg[i]}{m_{AB} + mg[i]} = \frac{mg[0]mg[i]}{mg[0] + mg[i]},$$

$$F_i = L[i] \cdot f[i] \cdot q[i], \quad i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7;$$

$$\lambda = \frac{1}{2} \frac{m_A^2 + m_B^2}{m_{AB}^2} = \frac{1}{2} \frac{mg[1]^2 + mg[2]^2}{mg[0]^2}, \quad f_{cd} = \frac{1}{(1 + xg[3]/xg[0])g_{AB}^{7/3}},$$

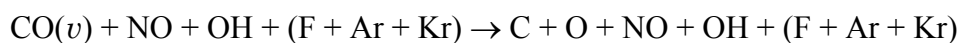
$$L[i] = \frac{xg[i]}{xg[0]} \gamma_0[i]^{13/3} \cdot f_{cd},$$

$$f[i] = \begin{cases} 0,1 & \text{для } i=1,2,4, \\ \left[3 - \exp\left(-\frac{2}{3} Y g_{AB}\right) \right] \exp\left(-\frac{2}{3} Y g_{AB}\right) & \text{если атом А, или атом В, или радикал R} \\ & \text{находятся в вырожденном орбитальном} \\ & \text{состоянии,} \\ & \text{во всех остальных случаях,} \end{cases}$$

$$q[i] = \frac{\bar{m}}{\mu[i]}, \quad \bar{m} = \frac{m_A m_B}{m_{AB}} = \frac{mg[1] \cdot mg[2]}{mg[0]}$$

Характерные величины и примеры

Рассмотрим реакцию диссоциации



в среде, где начальные молярные доли заданы соответственно своим номерам:

0. $x_{\text{CO}} = 0,4$;
1. $x_{\text{C}} = 0,1$;
2. $x_{\text{O}} = 0,1$;
3. $x_{\text{NO}} = 0,15$;
4. $x_{\text{OH}} = 0,05$;
5. $x_{\text{F}} = 0,1$;
6. $x_{\text{Ar}} = 0,05$;
7. $x_{\text{Kr}} = 0,05$.

Полученный по первой конструктивной форме фактор неравновесности $\lg Z(T; \{T_v\})$ на диапазоне аргумента $1000 \leq T \leq 11000$ с параметрическим списком $\{T_v\} = 1000, 5000, 10000$ показан на рис.3.7.30.

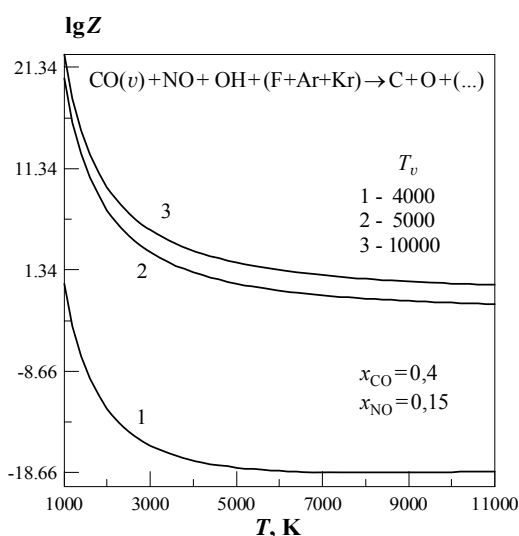


Рис.3.7.30

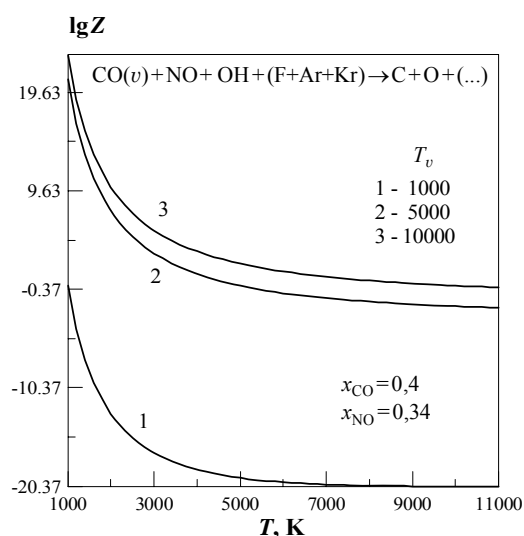


Рис.3.7.31

Посмотрим, как влияет на фактор Z содержание в среде молекул CD, описанное множителем f_{cd} . Увеличим начальную концентрацию молекул CD, уменьшив содержание

радикалов и нейтральных частиц: пусть $x_{NO} = 0,34$; $x_{OH} = 0,02$; $x_F = 0,02$; $x_{Ar} = 0,01$; $x_{Kr} = 0,01$. При тех же температурных условиях получаем картину, показанную на рис.3.7.31.

Рассмотрим теперь случай, когда среди нейтральных частиц имеется частица с большим молекулярным весом, например, I_2 . Заменяем первую нейтральную частицу, пусть $M_1 = I_2$, и начальная молярная доля этой частицы M_1 будет такая же, как в примере на рис.3.7.30. Получаемая картина семейства $\lg Z(T; \{T_v\})$ показана на рис.3.7.32.

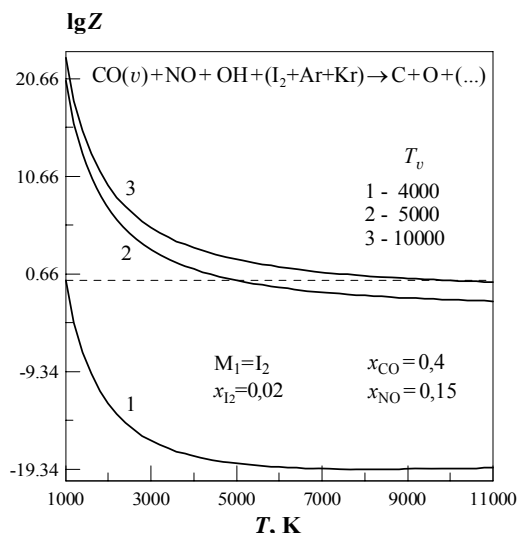


Рис.3.7.32

Перейдем к другой конструктивной форме: пусть аргументом фактора неравновесности теперь будет колебательная температура T_v , а T – параметром. Рассмотрим те же среды, что и в примерах на рис.3.7.30 и 3.7.32.

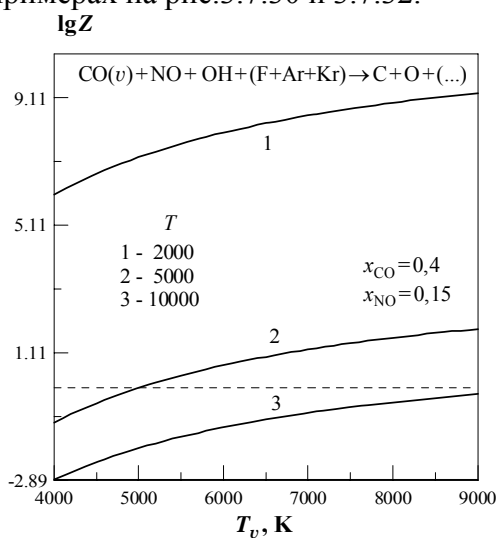


Рис.3.7.33

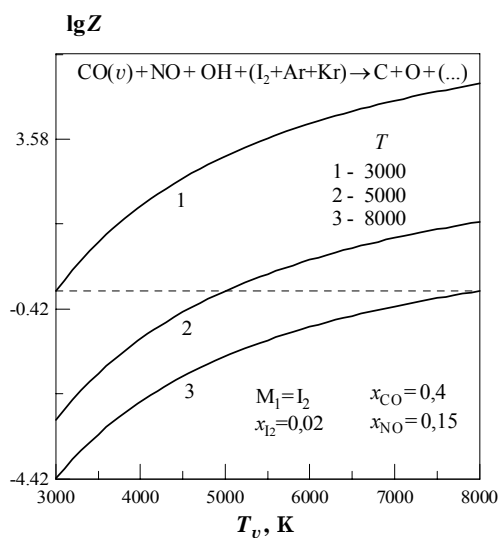


Рис.3.7.34

Результаты проведенных вычислительных экспериментов приведены на рис. 3.7.33 и 3.7.34.

3.7.5 МОДЕЛЬ КУЗНЕЦОВА ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКИ-НЕРАВНОВЕСНОГО РАСПАДА ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ [13]

Допущения

1. Колебательные моды распадающейся молекулы моделируются гармоническими осцилляторами. Ангармоничность колебаний влияет на величину параметра E_v^* , который соответствует переходу от области быстрого внутримодового VV-обмена к области,

определяемой VT-обменом и быстрым межмодовым VV-обменом.

2. При рассмотрении термически-неравновесного распада многоатомной молекулы возможны два варианта: 1) многотемпературный – как обобщение гармонической модели активной молекулы [13] с различными значениями колебательной температуры T_{vm} различных мод m ; 2) двухтемпературный – как обобщение эргодической модели активной молекулы [10] с единым значением колебательной температуры T'_v для всех колебательных мод.

Ограничения

Отношение колебательных T_{vm} и поступательной T температур не регламентируется.

При $T > T_{vm}$, $T > T'_v$ фактор неравновесности ограничен сверху значением $Z = 1$; при $T_{vm} > T$, $T'_v > T$ это значение ограничивает фактор неравновесности снизу.

3.7.5.1 ЦФ 64. Двухтемпературный фактор неравновесности: $Z(T, T_{vm}, E_v^*)$

- $[ABC(v) \rightarrow A+BC]$;
- $Z(T, T_{vm}, E_v^*)$ = фактор неравновесности реакции распада трехатомной молекулы в термически неравновесном двухтемпературном газе (T, T_{vm}) , где T_{vm} - средняя (по всем модам) колебательная температура;
- $[Z] = \delta/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_{vm} ;
- параметр целевой функции: E_v^* - эмпирическая эффективная колебательная энергия;
- ограничения не указаны;
- замечания:
 1. предлагаемый алгоритм действителен для молекул, у которых количество колебательных мод с учетом вырождения равно 3;
 2. параметр E_v^* определяется эмпирически или из специальных расчетов и измерений. Представляет интерес сравнение кривых $Z(T, T_{vm}; \{E_v^*\})$, получаемых с несколькими пробными значениями этого параметра.

Расчетные формулы

Фактор неравновесности для реакции распада трехатомных молекул зависит только от свойств самой распадающейся молекулы. Единственный параметр, участвующий в вычислении фактора Z и относящийся к полной формуле распада – это эмпирическая эффективная энергия E_v^* .

По определению

$$Z(T, T_{vm}, E_v^*) = s_1 s_2 s_3 \exp \left[E_v^* \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{vm}} \right) \right],$$

где

$$s_1 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_1 / T_{vm})}{1 - \exp(-\theta_1 / T)} \right]^{d_1}, \quad s_2 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_2 / T_{vm})}{1 - \exp(-\theta_2 / T)} \right]^{d_2}, \quad s_3 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_3 / T_{vm})}{1 - \exp(-\theta_3 / T)} \right]^{d_3}.$$

Характерные величины и примеры

Покажем сначала, как зависит ЦФ 64 от параметра T_{vm} при задании фиксированного значения E_v^* . Выберем в качестве колебательно возбужденной распадающейся молекулы $\text{CO}_2(v)$ и будем рассматривать фактор неравновесности Z по первой форме на диапазоне аргумента $1000 \leq T \leq 11000$ со списком параметра $\{T_{vm}\} = 1000, 2000, 3000$. Полученное семейство $\lg Z(T; \{T_{vm}\}, E_v^* = 15200)$ показано на рис.3.7.35.

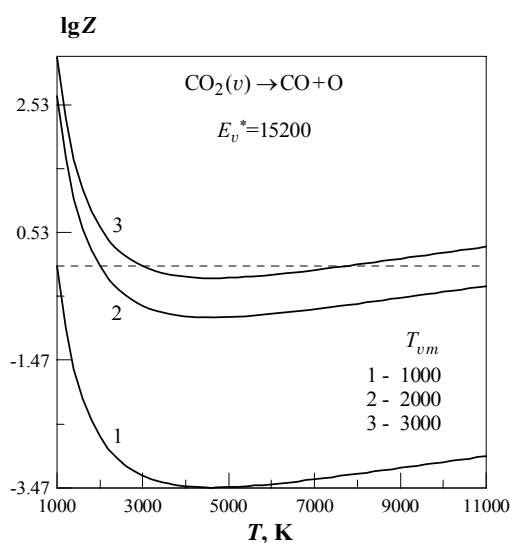


Рис.3.7.35

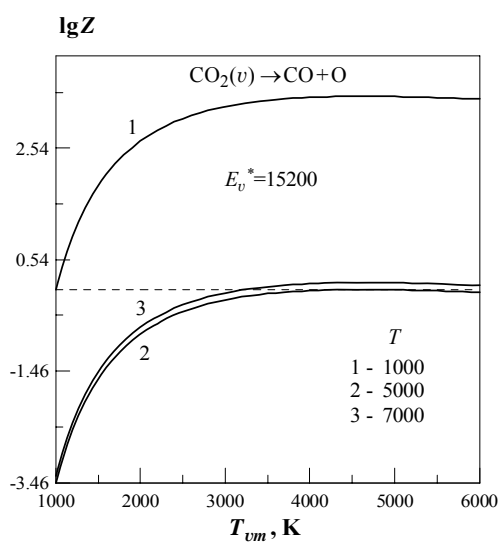


Рис.3.7.36

Рассмотрим для той же распадающейся молекулы $\text{CO}_2(v)$ другую конструктивную форму: будем строить фактор Z на диапазоне аргумента T_{vm} , например $1000 \leq T_{vm} \leq 6000$, при параметрическом задании списка $\{T\} = 1000, 5000, 7000$, с тем же фиксированным значением эффективной энергии $E_v^* = 15200$. Полученное семейство $\lg Z(T_{vm}; \{T\}, E_v^*)$ показано на рис.3.7.36.

Получаемые результаты подтверждают соотношение

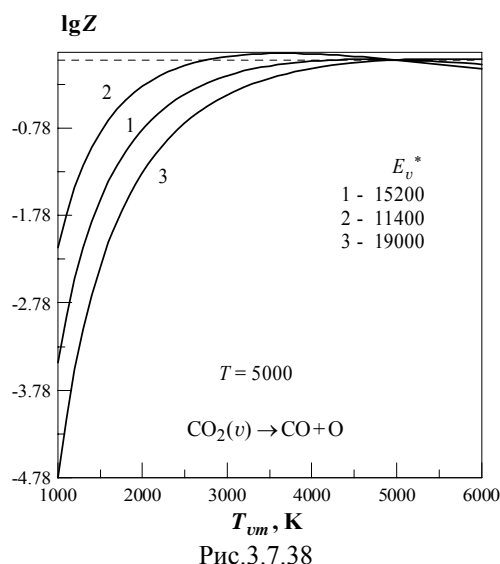
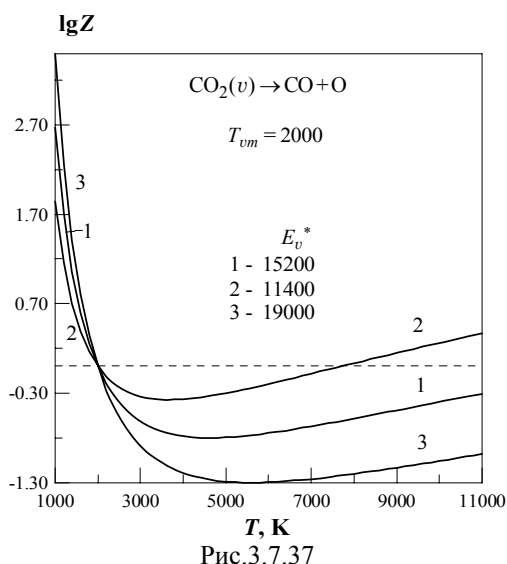
$$Z(T; T_{vm}, E_v^*) = 1 / Z(T_{vm}; T, E_v^*),$$

которое следует из приведенных выше расчетных формул.

Оценим влияние на фактор Z эмпирического параметра E_v^* . Рассмотрим распад $\text{CO}_2(v) \rightarrow \text{CO} + \text{O}$, для которого предлагаются несколько оценочных значений эффективной энергии E_v^* как параметра еще двух конструктивных форм - $Z(T; T_{vm}, \{E_v^*\})$ и $Z(T_{vm}; T, \{E_v^*\})$.

Сначала сформируем список $\{E_v^*\}$: возьмем для эксперимента значения, отличающиеся от первоначального предлагаемого значения на 25% в ту и другую сторону, т.е. будем использовать параметрический список $\{E_v^*\} = 15200, 11400, 19000$.

Для конструктивной формы $Z(T; T_{vm}, \{E_v^*\})$ выберем диапазон аргумента $1000 \leq T \leq 11000$ и одно фиксированное значение средней колебательной температуры $T_{vm} = 2000$. На рис.3.7.37 показано семейство $\lg Z(T; T_{vm}=2000, \{E_v^*\})$.



Для последней конструктивной формы $Z(T_{vm}; T, \{E_v^*\})$ выберем диапазон аргумента $T_{vm} < 1000 \div 6000 >$, одно фиксированное значение температуры $T = 5000$ и тот же параметрический список $\{E_v^*\}$. На рис.3.7.38 показано семейство $\lg Z(T_{vm}; T=5000, \{E_v^*\})$.

3.7.5.2 ЦФ 65. Многотемпературный фактор неравновесности: $Z(T, (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), E_v^*)$

- $[ABC(v) \rightarrow A+BC]$;
- $Z(T, (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), E_v^*) =$ фактор неравновесности реакции распада трехатомной молекулы в термически неравновесном многотемпературном газе $(T, T_{v1}, T_{v2}, T_{v3})$, где T_{v1}, T_{v2}, T_{v3} - колебательные температуры соответствующих мод молекулы ABC;
- $[Z] = \text{б/р}$;
- аргумент целевой функции: T ;
- параметры целевой функции: $E_v^*(T_{v1}, T_{v2}, T_{v3})$;
- ограничения не указаны;
- замечания:
 1. предлагаемый алгоритм действителен для молекул, у которых количество колебательных мод с учетом вырождения равно 3;
 2. энергетический параметр E_v^* определяется эмпирически или из специальных расчетов и измерений. Представляет интерес сравнение кривых $Z(T; (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), \{E_v^*\})$, получаемых с несколькими пробными значениями этого параметра;

3.в вычислительном эксперименте модовые колебательные температуры T_{v1} , T_{v2} и T_{v3} образуют единый составной параметр, который вместе с каждым из трех вариантов параметра E_v^* образует свою линию семейства, определяемого конструктивной формой $Z(T; (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), \{E_v^*\})$.

Расчетные формулы

По определению

$$Z(T, (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), E_v^*) = s_1 \cdot s_2 \cdot s_3 \cdot \exp\left[E_v^* \left(\frac{1}{T} - \frac{3}{T_{v123}}\right)\right],$$

где

$$s_1 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_1 / T_{v1})}{1 - \exp(-\theta_1 / T)}\right]^{d_1}, \quad s_2 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_2 / T_{v2})}{1 - \exp(-\theta_2 / T)}\right]^{d_2}, \quad s_3 = \left[\frac{1 - \exp(-\theta_3 / T_{v3})}{1 - \exp(-\theta_3 / T)}\right]^{d_3},$$

$$T_{v123} = T_{v1} + T_{v2} + T_{v3}.$$

Характерные величины и примеры

Рассмотрим реакцию распада $\text{CO}_2(v) \rightarrow \text{CO} + \text{O}$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ и выберем для нее параметрический список $\{E_v^*\} = 15200, 11400, 19000$ (здесь предлагаемое автором модели значение $E_v^* = 15200$, остальные, как и в предыдущих примерах, отличаются от него на 25%). Проведем два вычислительных эксперимента:

- 1) для невысоких модовых температур и
- 2) для модовых температур в два раза выше.

На рис.3.7.39 показано семейство $\lg Z(T; (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), \{E_v^*\})$ для варианта (а):

$$(T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}) = (750, 1000, 1500).$$

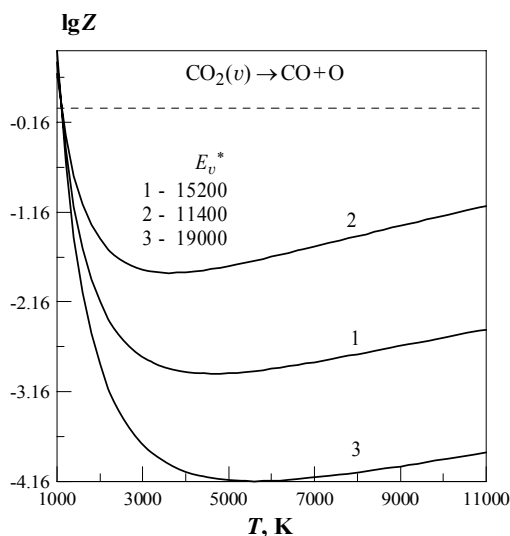


Рис.3.7.39

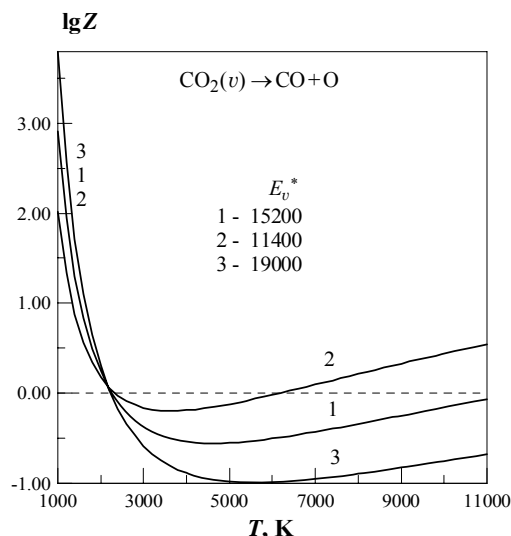


Рис.3.7.40

На рис.3.7.40 показано семейство $\lg Z(T; (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), \{E_v^*\})$ для варианта (б):

$$(T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}) = (1500, 2000, 3000).$$

Отметим, что, как это видно из приведенной выше формулы для Z , все линии $Z(T; (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}), \{E_v^*\})$ для любого заданного набора (T_{v1}, T_{v2}, T_{v3}) пересекаются в точке $T = (T_{v1} + T_{v2} + T_{v3})/3$, соответствующей состоянию термического равновесия, когда $Z = 1$.

Рис. 3.7.41 демонстрирует более детально поведение кривых вблизи точки пересечения $T = (1500 + 2000 + 3000) / 3 = 2167$ (см. рис 3.7.40).

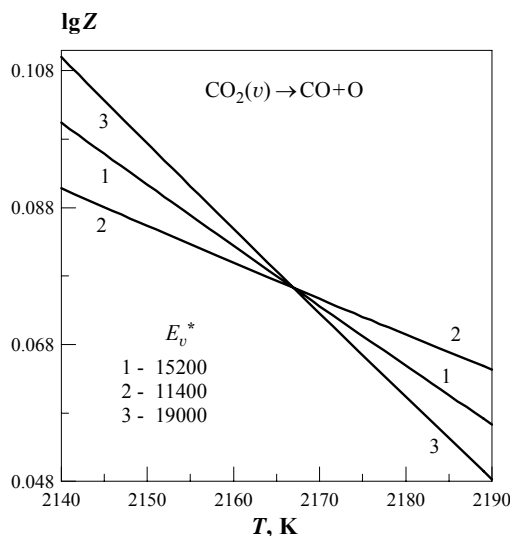


Рис.3.7.41

3.7.6 ДВУХПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ SVCSV-МОДЕЛЬ ДЛЯ ЛЮБЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДВУХАТОМНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ [14]

Допущения

1. Диссоциация с определенной вероятностью происходит из любого колебательного состояния реагирующей молекулы. Реакция не нарушает больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.
2. Энергия поступательного движения сталкивающихся частиц составляет лишь часть энергии активации E_a , а именно $(1-\alpha)E_a$, где $0 < \alpha < 1$, а остальная часть αE_a приходится на колебательную энергию.
3. При расчете статистических сумм принимается модель обрезанного гармонического осциллятора.

Ограничения

1. Отношение колебательной T_v и поступательной T температур не регламентируется.
2. Энергия активации обменной реакции $E_a \ll \theta$, где θ - характеристическая колебательная температура.

3.7.6.1 ЦФ 66. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, U, \alpha)$

- $[AB(v)+Z \rightarrow A+BZ]$, $[AB(v)+XY \rightarrow ABX+Y]$, $[AB(v)+XY \rightarrow AX+BY]$;
- $[Z]=b/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: $U, \alpha, (r)$;
- ограничения: не указаны;
- замечания:
 1. по рекомендации автора параметр α рекомендуется в диапазоне $\langle 0, 1 \div 1, 0 \rangle$;
 2. значение параметра U либо берется равным $U = E_a / 5$, либо зависит от текущего значения температуры T и берется равным $U = rT$, где r - дополнительный числовой параметр.

Расчетные формулы

По определению

$$Z(T, T_v, U, \alpha) = \frac{Q_t}{Q_w} \frac{Q_f \exp(-\alpha E_a / T) + Q_{vv}}{Q_u \exp(-\alpha E_a / T) + Q_{vs}},$$

где

$$Q_t = \frac{1 - \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-\theta / T)}, \quad Q_w = \frac{1 - \exp(-D_0 / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T_v)},$$

$$Q_f = \frac{1 - \exp(-\alpha E_a / F)}{1 - \exp(-\theta / F)}, \quad Q_u = \frac{1 - \exp(\alpha E_a / U)}{1 - \exp(\theta / U)},$$

$$Q_{vv} = \frac{\exp(-\alpha E_a / T_0) - \exp(-D_0 / T_0)}{1 - \exp(-\theta / T_0)},$$

$$Q_{vs} = \frac{\exp(-\alpha E_a / T_s) - \exp(-D_0 / T_s)}{1 - \exp(-\theta / T_s)},$$

$$F = \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1}, \quad T_0 = \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{U} \right)^{-1}, \quad T_s = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1}.$$

Характерные величины и примеры

Вычислительные формулы, приведенные выше, нуждаются в предварительном анализе соотношений между значениями T, T_v, U во избежание арифметических прерываний вычислений из-за деления на малые величины (и даже на ноль).

Целевым информационным объектом для данной модели является полная формула обменной реакции, поскольку в расчетах участвует энергия активации реакции E_a . Кроме

того, используются и характеристики колебательно возбужденной молекулы энергия диссоциации D_0 и характеристическая колебательная температура θ .

Двухпараметрическая CVCV-модель позволяет достаточно эффективно манипулировать параметрами U и α , особенно в том случае, когда применяется дополнительный вариант $U = rT$. Если из каких-либо физических экспериментов или сложных динамических расчетов известны отдельные достоверные значения фактора Z для некоторых температур, то посредством нескольких простых вычислительных экспериментов с ЦФ 66 можно заранее хорошо подобрать параметры α и r , и далее в прикладных расчетах использовать простой и отлаженный алгоритм CVCV-модели на всем интересующем пользователя диапазоне.

Например, как указано в [3], для реакции простого обмена $N_2(v)+O \rightarrow N+NO$ с использованием результатов решения динамической задачи [15] при $7000 \leq T \leq 14000$ хорошее приближение получено при $r=1,9$ и $\alpha=0,1$.

На рис.3.7.42 показано семейство $\lg Z()$, полученное по первой конструктивной форме $\lg Z(T; \{T_v\}, U=1,9T, \alpha=0,1)$, для параметрического списка $\{T_v\} = 3000, 5000, 7000, 9000, 11000$.

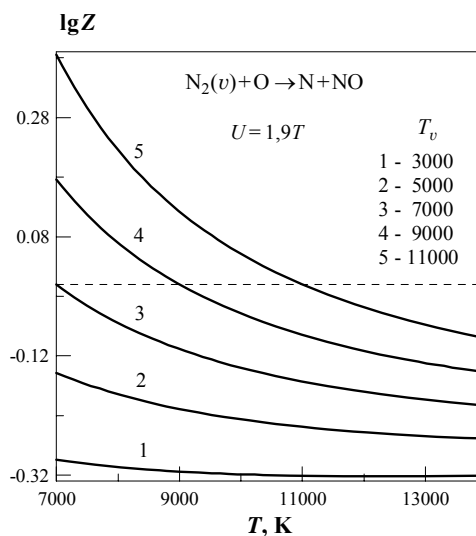


Рис.3.7.42

В классическом варианте модели согласно авторским указаниям параметр $U = E_a / 5$, а параметр α зададим из рекомендуемого диапазона $\langle 0,1 \div 1 \rangle$.

Начнем с конструктивной формы $Z(T; \{T_v\}, U, \alpha)$: аргументом является поступательная температура T , параметром семейства - колебательная температура $\{T_v\}$, модельные параметры U и α фиксированы и заданы.

Для реакции двойного обмена $O_2(v)+H_2 \rightarrow OH+OH$ получаем $U = E_a / 5 = 3876$; далее на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 6000 \rangle$ формируем список $\{T_v\} = 500, 4000, 7000$, берем значение α из допустимого диапазона, например $\alpha = 0,25$, и получаем семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U=3876, \alpha=0,25)$, показанное на рис.3.7.43. Рассматриваемая реакция является важнейшей реакцией, определяющей начало процесса горения водорода. Пример использования этой реакции в построении обобщенной модели кинетики химических реакций в водородно-кислородных смесях представлен в [16].

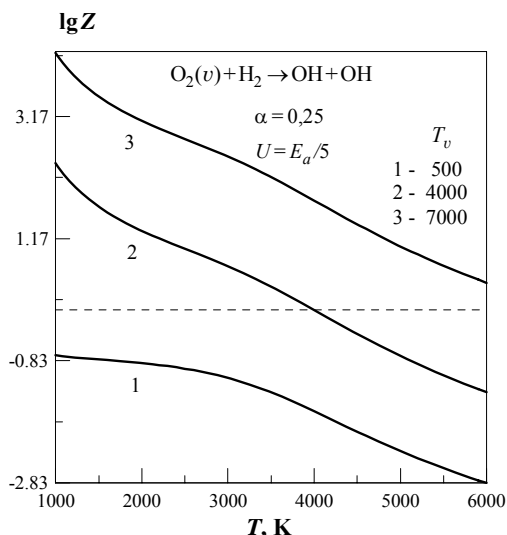


Рис.3.7.43

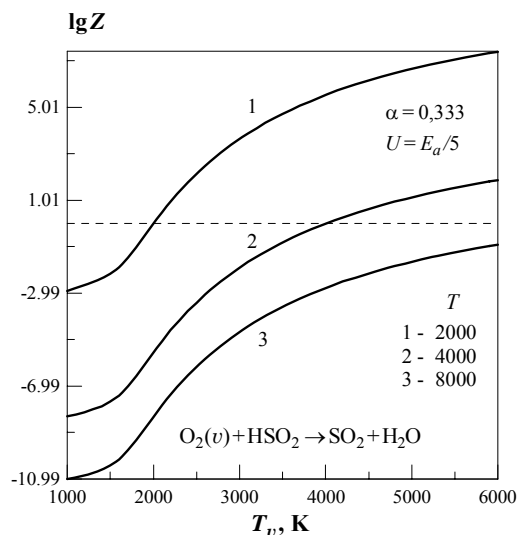


Рис.3.7.44

Перейдем к третьей конструктивной форме $Z(T_v; \{T\}, U = E_a/5, \alpha)$: аргументом семейства будет колебательная температура T_v , а семействообразующим параметром – температура T . Модельные параметры U и α выбираем, как и выше, в соответствии с авторскими указаниями: $U = E_a/5$, α - из диапазона $0,1 \div 1,0$.

Возьмем теперь реакцию обмена $O_2(v) + HSO_2 \rightarrow SO_2 + HO_2$. Для этой реакции получаем первый модельный параметр $U = E_a/5 = 1700$. Задаем второй модельный параметр $\alpha = 0,33$, как наиболее отвечающий описанию этой реакции, формируем параметрический список $\{T\} = 2000, 4000, 8000$, и на диапазоне аргумента $T_v <1000 \div 6000>$ получаем семейство $\lg Z(T_v; \{T\}, U=1700, \alpha=0,333)$, показанное на рис.3.7.44.

Рассмотрим влияние параметра α на фактор Z . Для этого используем еще одну конструктивную форму: $Z(T; T_v, U, \{\alpha\})$. Глядя на приведенные выше расчетные формулы, можно предположить, что влияние параметра α на получаемые значения функции Z может быть значительным, поэтому манипулирование параметром α для подбора наилучшего варианта (если имеется хотя бы несколько достоверных значений Z) может быть весьма эффективным.

Возьмем реакцию двойного обмена $O_2(v) + CS \rightarrow CO + SO$, определяющую процесс горения сероуглерода, получим $U = E_a/5 = 4800$. Зададим температурный диапазон $<1000 \div 11000>$ и значение параметра $T_v = 5000$, сформируем параметрический список $\{\alpha\} = 0,1; 0,25; 0,5$ и получим семейство целевых функций $\lg Z(T; T_v=5000, U=4800, \{\alpha\})$, показанное на рис.3.7.45.

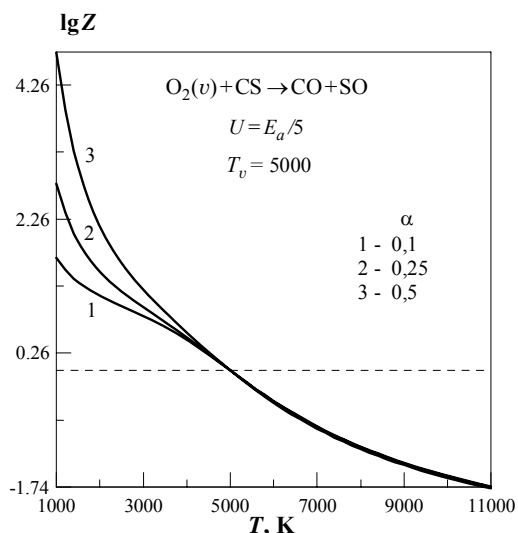


Рис.3.7.45

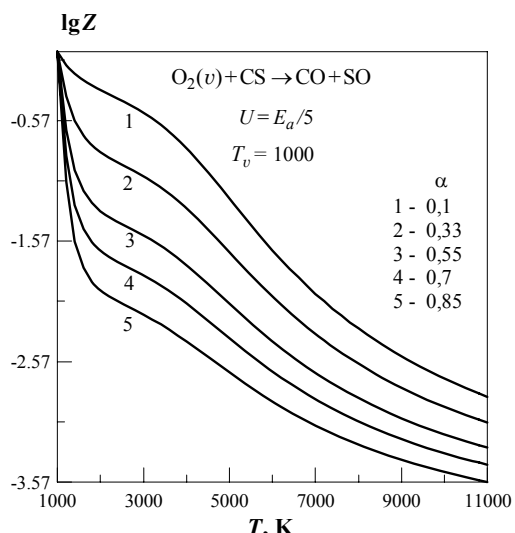


Рис.3.7.46

Рассмотрим подробнее семейство $Z(T; T_v, U = E_a/5, \{\alpha\})$ при $T_v \leq T$. Для той же реакции на том же температурном диапазоне возьмем параметр $T_v=1000$ и сформируем новый семействообразующий список $\{\alpha\} = 0,1; 0,33; 0,55; 0,7; 0,85$. Полученное семейство $\lg Z()$ показано на рис.3.7.46.

Вернемся к вычислительному эксперименту, показанному на рис.3.7.42. Проверим влияние способа задания параметра U , т.е. посмотрим, как сильно различаются функции семейств $Z(T; \{T_v\}, U = rT, \alpha=0,1)$ и $Z(T; \{T_v\}, U = E_a/5, \alpha=0,1)$.

Для той же реакции и тех же температурных условий возьмем авторское задание параметра $U = E_a/5 = 7675$ и получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U=7675, \alpha=0,1)$, показанное на рис.3.7.47. Представляет интерес сравнение рис.3.7.42 и рис.3.7.47.

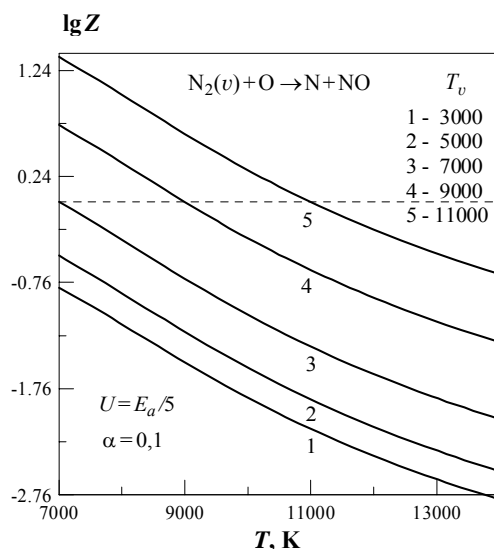


Рис.3.7.47

В заключение покажем сравнительную картину поведения фактора неравновесности исследуемой реакции для четырех различных значений параметра U . Выберем для эксперимента эндотермическую реакцию простого обмена $N_2(v)+O \rightarrow N+NO$, для которой имеется специальная информация о доле энергии, идущей на возбуждение колебаний молекулы-продукта обратной экзотермической реакции [17]. Первое значение U выберем в соответствии с этой информацией: $U = -12495,4$.

Второе значение параметра U получаем из рекомендации автора – $U = E_a / 5 = 7675$, третье – зададим $U = -7675$, и, наконец, четвертое значение положим зависящим от температуры $U = -3T$.

Сравнительное поведение четырех полученных факторов неравновесности

- 1 – $\lg Z(T; T_v = 5000, U = -12495, \alpha = 0,77)$,
- 2 – $\lg Z(T; T_v = 5000, U = 7675, \alpha = 0,77)$,
- 3 – $\lg Z(T; T_v = 5000, U = -7675, \alpha = 0,77)$,
- 4 – $\lg Z(T; T_v = 5000, U = -3T, \alpha = 0,77)$

на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 11000 \rangle$ показано на рис.3.7.48.

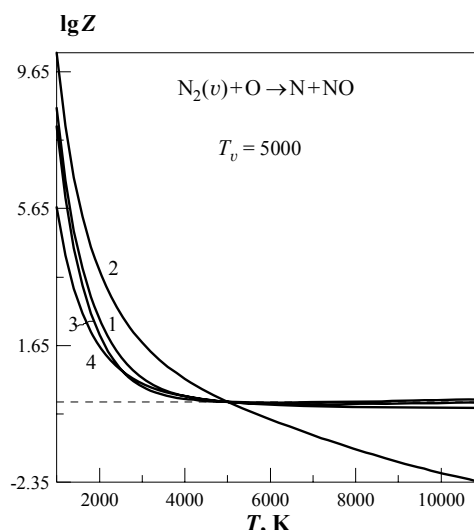


Рис.3.7.48

3.7.7. ИНТУИТИВНАЯ МОДЕЛЬ ПАРКА [18-20]

Допущения

1. Колебательное состояние неравновесно-возбужденных молекул описывается колебательной температурой T_v .
2. Константа скорости химической реакции в отсутствие равновесия между колебательными и поступательными степенями свободы молекул-реагентов описывается формулами, полученными для одотемпературных условий, когда $T_v = T$ (при наличии колебательно-поступательного равновесия). При этом вместо значения поступательной температуры газа T в эти формулы вводится величина эффективной температуры T_{eff} .
3. В качестве исходных выражений для константы скорости $k(T)$ могут быть использованы формулы, полученные как в экспериментах, так и теоретически. Для определения фактора неравновесности используется запись константы скорости в виде обобщенной формулы Аррениуса.

Ограничения

1. Величина эффективной температуры T_{eff} не может выходить за диапазон значений температуры T , в котором справедлива формула для одотемпературной константы скорости $k(T)$, используемая в данной модели: $T_{min} \leq T_{eff} \leq T_{max}$, где T_{min} , T_{max} – нижнее и верхнее значения температуры T в диапазоне, указанном в источнике используемой формулы для $k(T)$.
2. Действуют все ограничения по температуре и особенностям частиц-реагентов и их взаимодействию, налагаемые на используемую формулу для одотемпературной константы скорости $k(T)$. Недопустимо использовать исходные выражения для константы скорости, если они описывают реакцию в термически-неравновесном газе в одотемпературном приближении.
3. Модель не работает, когда для данной реакции $k(T) = \text{const}$, т.е. не зависит от температуры.

3.7.7.1 ЦФ 67. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, s)$

- [реагенты → продукты];
- $Z(T, T_v, s)$ = фактор неравновесности реакции любого типа в термически неравновесном на ограниченном температурном диапазоне ΔT ;
- $[Z] = \bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: s ;
- ограничения:
 1. аргументов: T следует брать из диапазона, на котором определена соответствующая однотемпературная константа скорости;
 2. параметра: $0 < s < 1$;
- замечания:

некоторые значения эмпирического параметра s рекомендованы автором, например:

 - для диссоциации N_2 , $0,3 < s < 0,9$;
 - для диссоциации O_2 , $0,25 < s < 0,85$.

В других случаях параметр s можно задавать из диапазона (0,1) или считать зависящим от температуры T или от отношения T_v/T ;

Расчетные формулы

По определению фактор неравновесности

$$Z(T, T_v, s) = (T_v^{1-s} T^{1-s})^n \exp\left(\frac{E_a}{T} - \frac{E_a}{T_v^{1-s} T^s}\right),$$

где n, E_a - параметры, соответствующие однотемпературной константе скорости,
 s - варьируемый параметр.

Характерные величины и примеры

Поскольку в определении целевой функции участвует показатель температурного множителя формулы Аррениуса n , мы можем считать достоверными результаты модели Парка только на том температурном диапазоне, на котором этот множитель определен. Также следует учитывать авторское указание, что модель не применяется, если $n = 0$ и $E_a = 0$.

Как и обобщенная формула Аррениуса, модель Парка применима к реакциям любого типа. Поэтому в общем случае можно считать обобщенно-информационной формулой (ОИФ) реакции для этой модели формулу <реагенты → продукты>.

В первом вычислительном эксперименте выберем простую реакцию обмена $O_2(v) + N \rightarrow O + ON$, для которой аррениусовские параметры даны на температурном диапазоне $\Delta T = \langle 290 \div 3000 \rangle$. Сформируем параметрический список $\{T_v\} = 1000, 3000, 5000$, зададим пробное значение модельного параметра $s = 0,333$, и по первой конструктивной форме получим семейство функций $\lg Z(T; \{T_v\}, s = 0,333)$, показанное на рис.3.7.49.

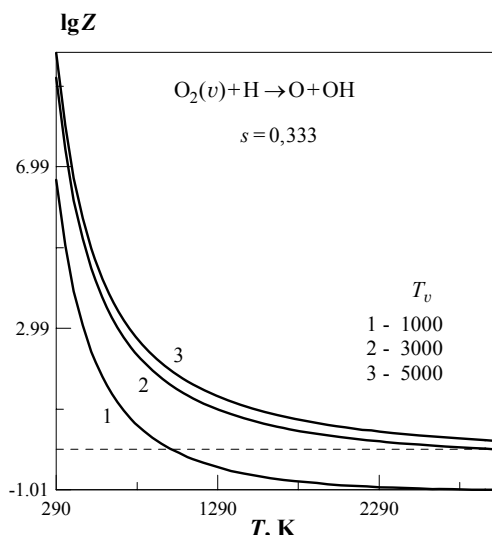


Рис.3.7.49

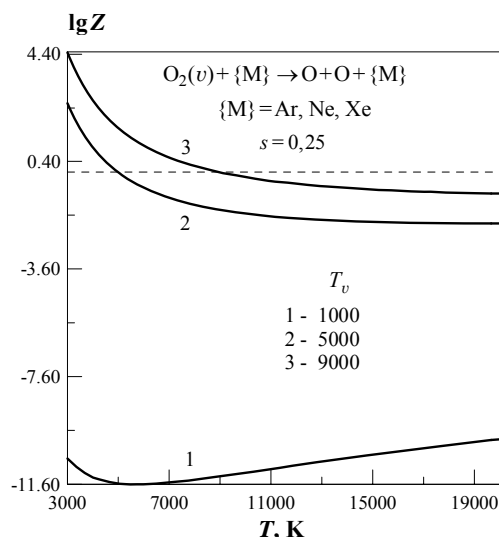


Рис.3.7.50

Приведем еще один пример с первой конструктивной формой. Для реакции диссоциации $O_2(v)+\{M\} \rightarrow O+O+\{M\}$ имеются данные на температурном диапазоне $\langle 3000 \div 20000 \rangle$. Сформируем параметрический список $\{T_v\} = 1000, 5000, 9000$; зададим пробное значение модельного параметра s из допустимого диапазона — $s=0,25$, и получим семейство $lg Z(T; \{T_v\}, s=0,25)$ для трех реакций диссоциации, показанное на рис.3.7.50.

Перейдем ко второй конструктивной форме. Теперь аргументом будет колебательная температура T_v , семействообразующим параметром — газовая температура, заданная параметрическим списком $\{T\}$, а модельный параметр s фиксирован.

Возьмем реакцию с продуктами неизвестного типа $C_2H_4(v)+O \rightarrow$ продукты. Разрешенные значения параметра T будем выбирать по условию $290 \leq T \leq 3000$:

$\{T\} = 500, 2000, 3000$. Зададим пробное значение параметра $s = 0,368$ и на диапазоне колебательной температуры $T_v \langle 1000 \div 6000 \rangle$ получим семейство $lg Z(T_v; \{T\}, s)$, показанное на рис.3.7.51.

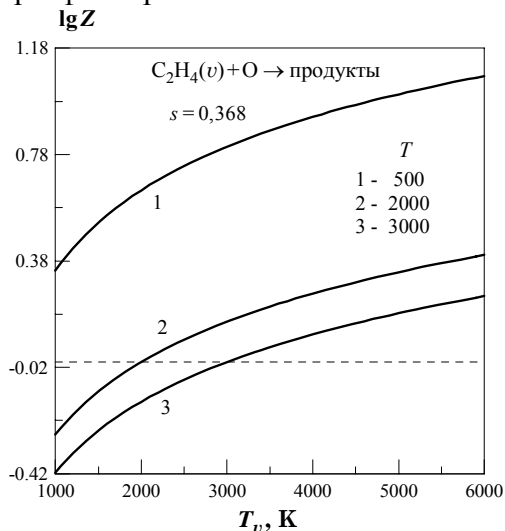


Рис.3.7.51

Рассмотрим влияние модельного параметра s на фактор Z , согласно третьей конструктивной форме. Возьмем еще раз реакцию диссоциации $O_2(v)+\{M\} \rightarrow O+O+\{M\}$, фиксируем значение второго аргумента $T_v = 5000$, зададим параметрический список $\{s\} = 0,1; 0,333; 0,667$ и получим семейство $lg Z(T; T_v, \{s\})$, показанное на рис.3.7.52.

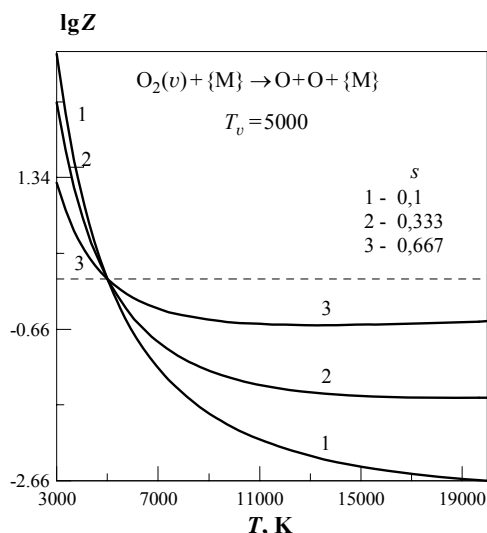


Рис.3.7.52

В работе [21] сделана попытка установить зависимость интуитивного параметра s от степени неравновесности среды - отношения T_v/T . В этой работе указывалось, что при температурах $T < 10000$ модель может давать завышенные значения фактора Z . В [3] также высказывается предположение, что модельный параметр s можно считать зависимым от обеих температур T и T_v и предлагается считать $s = rT_v/T$, где r - некоторый множитель, подбираемый таким образом, чтобы для всех рабочих значений обеих температур получаемые параметры s сохранялись в допустимом диапазоне $0,1 \leq s < 1$, т.е. для варианта изменения аргумента $T_0 \leq T \leq T_\kappa$ при фиксированном значении параметра T_v значение параметра r должно лежать в диапазоне $0,1 \cdot T_\kappa/T_v \leq r < T_0/T_v$. Последнее неравенство, очевидно, накладывает ограничение на выбор температурного диапазона: кроме того, что все значения T должны принадлежать диапазону ΔT , необходимо также для данного варианта при формировании температурного диапазона задавать $T_\kappa < 10T_0$.

Возьмем для эксперимента ту же реакцию диссоциации, что и в предыдущем примере, и оставим все температурные условия. С учетом последнего неравенства получаем оценку границ параметра r : $0,4 \leq r < 0,6$. Выбираем три значения из этого диапазона и получаем на рис.3.7.53 семейство $\lg Z(T; T_v, \{r\})$.

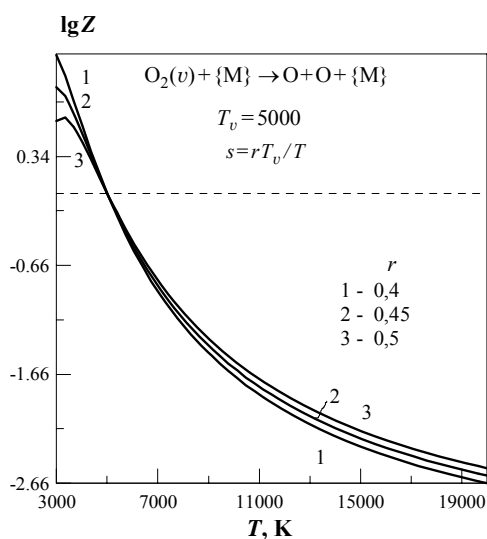


Рис.3.7.53

При $r = 0,4$ параметр s убывает от 0,6 до 0,1; при $r = 0,45$ параметр s убывает от 0,75 до 0,1125; при $r = 0,5$ параметр s убывает от 0,833 до 0,125.

Из рис.3.7.53 видно, что при больших значениях r и относительно низких значениях T кривая $\lg Z$ имеет максимум, что не соответствует физике процесса при данных условиях. Следует тщательно подходить к подбору параметра r поскольку его влияние на величину фактора неравновесности довольно значительно.

3.7.7.2 ЦФ 68. Константа скорости: $k(T, T_v, s)$

- [реагенты \rightarrow продукты];
- $k(T, T_v, s)$ = константа скорости реакции любого типа в термически неравновесном газе на ограниченном температурном диапазоне;
- $[k] =$ (1) $1/c$,
(2) $\text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$,
(3) $\text{см}^6/\text{моль}^2\cdot\text{с}$,
(4) $\text{см}^3/\text{с}$,
(5) $\text{см}^6/\text{с}$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: s ;
- ограничения:
 1. аргументов: T следует брать из диапазона, на котором известно значение равновесной константы скорости;
 2. параметра: $0 < s < 1$;
- замечания: см. замечание к ЦФ 67.

Расчетные формулы

По определению,

$$k(T, T_v, s) = AT_{eff}^n \exp(-E_a / T_{eff}),$$

где

$$T_{eff} = T^s T_v^{1-s},$$

A, n, E_a - параметры константы скорости равновесной реакции, представленной в обобщенной формуле Аррениуса (см. Раздел 3.1),
 s - варьируемый параметр.

Характерные величины и примеры

Как и в случае ЦФ 67, константу скорости (ЦФ 68) следует вычислять только на том температурном диапазоне, на котором определены параметры формулы Аррениуса.

Здесь сохраняются все замечания и обозначения, описанные в п.3.7.7.1 для фактора неравновесности по модели Парка.

Начнем с реакции простого обмена $\text{O}_2(v) + \text{H} \rightarrow \text{O} + \text{OH}$, обеспеченной данными на температурном диапазоне $\langle 290 \div 3000 \rangle$. Повторяя условия, описанные в ЦФ 67, сформируем параметрический список $\{T_v\} = 1000, 3000, 5000$, зададим пробное значение модельного

параметра $s = 0,333$ и по первой конструктивной форме получим семейство функций $\lg k(T; \{T_v\}, s)$, $[k] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$, показанное на рис.3.7.54.

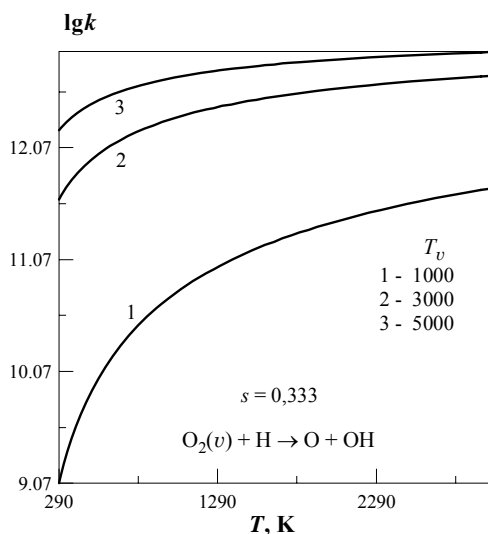


Рис.3.7.54

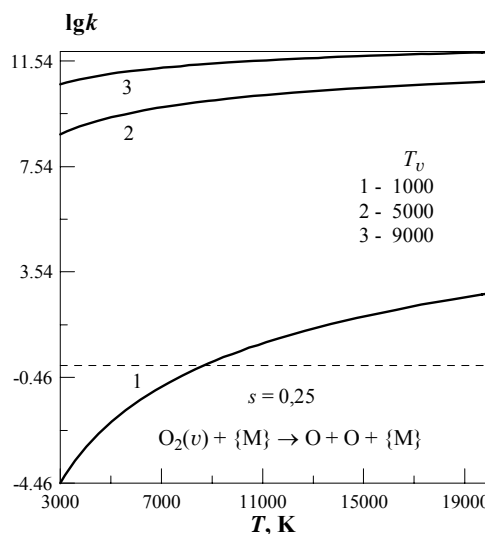


Рис.3.7.55

Для реакции диссоциации колебательно возбужденной молекулы $\text{O}_2(v) + \{M\} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \{M\}$, $M = \text{Ar}, \text{Ne}, \text{Xe}$ на температурном диапазоне $\langle 3000 \div 20000 \rangle$ формируем параметрический список $\{T_v\} = 1000, 5000, 9000$ и задаем пробное значение варьируемого модельного параметра $s = 0,25$. По первой конструктивной форме получаем семейство $\lg k(T; \{T_v\}, s=0,25)$, $[k] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$, показанное на рис.3.7.55.

Перейдем ко второй конструктивной форме и построим семейство кривых $\lg k(T_v; \{T\}, s)$ с аргументом - колебательная температура T_v . При этом семействообразующим параметром будет температура газа, заданная параметрическим списком $\{T\}$; модельный параметр s считаем фиксированным. Возьмем реакцию с продуктами неизвестного типа $\text{C}_2\text{H}_4(v) + \text{O} \rightarrow \text{продукты}$ с заданными значениями A, n, E_a на температурном диапазоне $\langle 290 \div 3000 \rangle$.

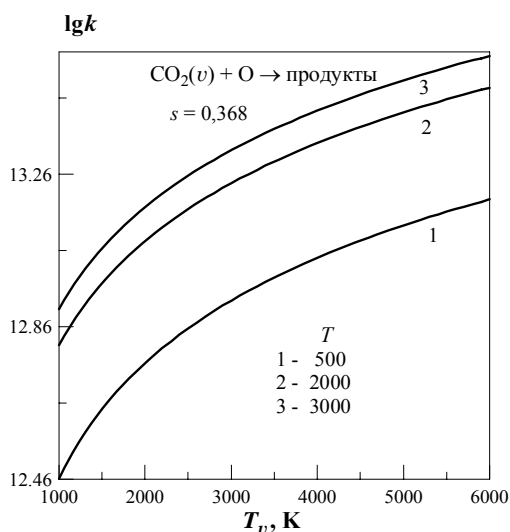


Рис.3.7.56

Разрешенные значения параметра T будем выбирать из этого диапазона, например $\{T\} = 500, 2000, 3000$. Зададим пробное значение параметра $s = 0,368$ и на диапазоне аргумента $T_v \langle 1000 \div 6000 \rangle$ получим семейство $\lg k(T_v; \{T\}, s=0,368)$, $[k] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$, показанное на рис.3.7.56.

Проверим влияние модельного параметра s на константу скорости. Для этого используем третью конструктивную форму $\lg k(T; T_v, \{s\})$. Для реакции диссоциации $O_2(v) + \{M\} \rightarrow O + O + \{M\}$, рассмотренной выше по первой конструктивной форме (рис.3.7.55), фиксируем значение колебательной температуры $T_v = 5000$ и формируем параметрический список $\{s\} = 0,1; 0,333; 0,667$. На полном температурном диапазоне $\langle 3000 \div 20000 \rangle$ получим семейство $\lg k(T; T_v = 5000, \{s\})$, показанное на рис.3.7.57.

Предполагая зависимость модельного параметра s от обеих температур T и T_v , проведем эксперименты, аналогичные тем, которые были проведены выше для фактора неравновесности по модели Парка. Возьмем ту же реакцию диссоциации, что и в предыдущем примере, и оставим все температурные условия. С учетом задания параметра $s(T, T_v) = rT_v/T$ и модельного ограничения $0,1 \leq s < 1$, получаем такую же оценку границ параметра r : $0,4 \leq r < 0,6$. Выбирая три значения из этого диапазона, $\{r\} = 0,4; 0,45; 0,5$, строим на полном разрешенном температурном диапазоне семейство $\lg k(T; T_v = 5000, \{r\})$, показанное на рис.3.7.58.

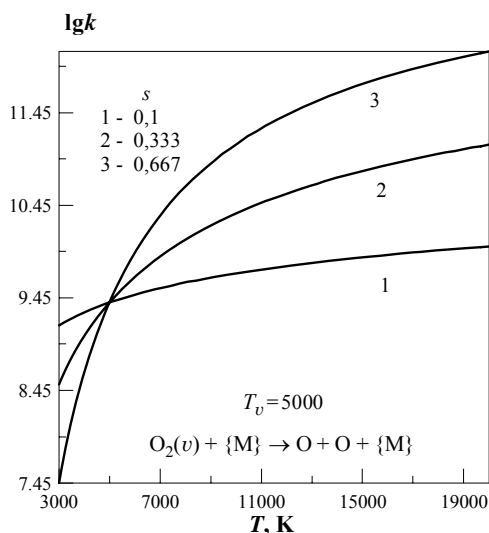


Рис.3.7.57

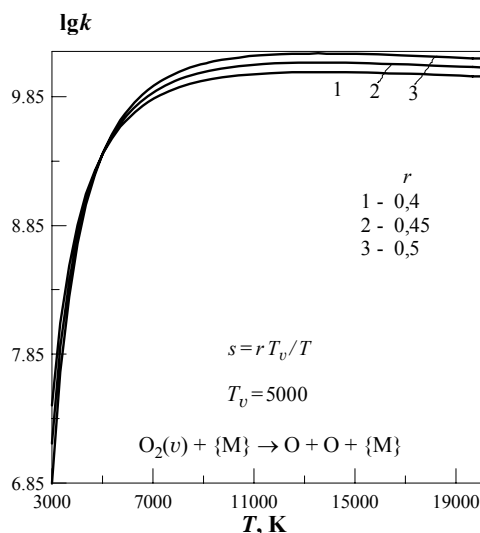


Рис.3.7.58

Отметим, что здесь при $r = 0,4$ параметр s убывает от $2/3$ до $0,1$, при $r = 0,45$ – убывает от $0,75$ до $0,1125$, при $r = 0,5$ – убывает от $0,833$ до $0,125$.

3.7.8 МОДЕЛЬ ГОРДИЕЦА ДЛЯ ДИССОЦИАЦИИ ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

Допущения

Эта модель является частным случаем модели Гордиеца (см. 3.7.3).

Ограничения

Рассматривается диссоциация гомоядерных молекул в собственном газе.

3.7.8.1 ЦФ 69. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[A_2](v)+A_2 \rightarrow A+A+A_2$;
- $[Z] = \delta/p$;
- аргументы целевой функции: $T; T_v$;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничение аргументов: не указано;

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta/T_v)}{1 - \exp(\theta/T)} \exp \left[(\beta T - D_0) \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

где

$$\beta = \frac{1,5}{y} \frac{D_0}{T} \ln \left(4 \frac{D_0}{T} \right), \quad y = 0,32 \frac{\theta}{\alpha} \sqrt{\frac{m_A}{T}}.$$

Характерные величины и примеры

Приведенная формула получена автором посредством некоторых упрощений основного алгоритма, представленного в ЦФ 62. Здесь фактор Z считается по формуле, без промежуточных решений вспомогательных уравнений (3.53) и (3.55) и без анализа типа режима (резонанс-нерезонанс), что связано с однородностью рассматриваемой среды.

Выберем для эксперимента гомоядерную молекулу N_2 и рассмотрим первую конструктивную форму $Z(T; \{T_v\})$ для реакции диссоциации $N_2(v)+N_2 \rightarrow N+N+N_2$ на температурном диапазоне $<1000 \div 11000>$. Зададим параметрический список $\{T_v\} = 2000, 8000, 12000$ и построим семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.59.

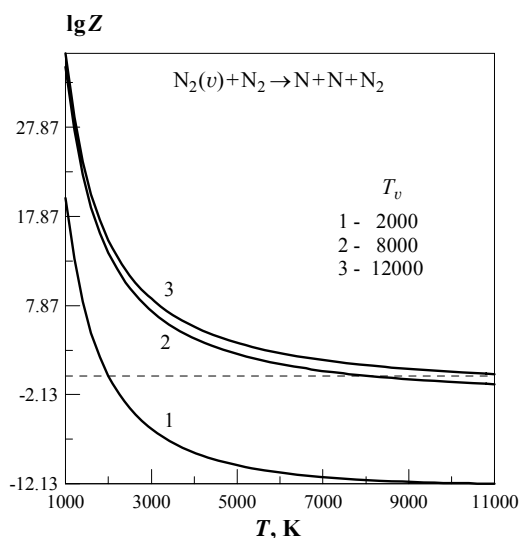


Рис.3.7.59

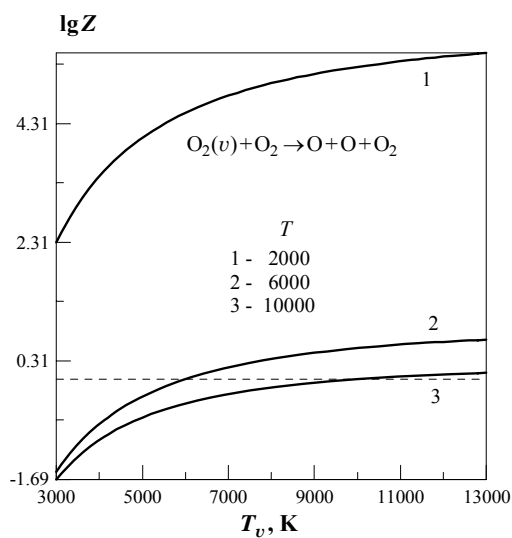


Рис.3.7.60

Перейдем ко второй конструктивной форме. Для другой гомоядерной молекулы O_2 , рассмотрим реакцию диссоциации $O_2(v)+O_2 \rightarrow O+O+O_2$, считая аргументом колебательную

температуру и выбирая для нее диапазон $3000 \leq T_v \leq 13000$, зададим параметрический список $\{T\} = 2000, 6000, 10000$. На рис.3.7.60 показано семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$.

3.7.9 МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ В ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ ДЛЯ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ (α -МОДЕЛЬ) [17]

Допущения

1. Рассматривается эмпирический подход, основанный на представлении о снижении порога реакции при наличии у реагента избыточной колебательной энергии.
2. Вращательные степени свободы молекул находятся в равновесии с поступательными. Колебательная температура T_v характеризует запас колебательной энергии реагентов. В случае многоатомных молекул различные колебательные степени свободы находятся в равновесии друг с другом.
3. Энергия относительного движения частиц-реагентов полностью эффективна в реакции, а колебательная энергия молекулы XY используется с эффективностью $\alpha \leq 1$, так что наличие у реагента запаса колебательной энергии E_v уменьшает порог реакции на величину αE_v , где коэффициент α не зависит от E_v и называется коэффициентом использования колебательной энергии в преодолении активационного барьера реакции.
4. Двухатомные молекулы моделируются как гармоническими, так и ангармоническими осцилляторами. При моделировании молекул гармоническими осцилляторами различаются квантовое (при $T_v \leq \theta$, θ – характеристическая колебательная температура) и классическое (при $T_v > \theta$) представления осциллятора. Распределение реагирующих молекул по колебательным уровням является больцмановским. При моделировании молекул ангармоническими осцилляторами различаются два режима колебательного возбуждения – слабое при $T_v \leq \theta T / 2x_e E_v^*$ ($x_e = \omega_e x_e / \omega_e$) и сильное при $T_v > \theta T / 2x_e E_v^*$, где величина E_v^* разграничивает области преимущественного VV-обмена ($E_v < E_v^*$) и VT-обмена ($E_v > E_v^*$). В режиме слабого возбуждения распределение реагирующих молекул по колебательным уровням – триноровское (см. общий раздел, п.6), переходящее при колебательных энергиях выше величины E_v^* в больцмановское с температурой газа T . В режиме сильного возбуждения распределение реагирующих молекул по колебательным уровням является распределением Тринора на низких уровнях ($E_v < E_T$, $E_T = \theta T / 2x_e T_v$), имеет вид плато на промежуточных уровнях и затем с увеличением v при колебательных энергиях выше величины E_v^* переходит в больцмановское с температурой газа T – см. [10].
5. Многоатомные молекулы моделируются классическими гармоническими осцилляторами.

Ограничения

Рассматриваются бимолекулярные реакции в условиях, когда колебательная температура T_v молекул-реагентов выше температуры газа T : $T_v > T$.

3.7.9.1 ЦФ 70. Фактор неравновесности для обменных реакций с участием двухатомных колебательно возбужденных молекул: $Z(T, T_v)$

- $[AB(v)+Z \rightarrow A+BZ]$, или $[AB(v)+XY \rightarrow ABX+Y]$, или $[AB(v)+XY \rightarrow AX+BY]$;

- $[Z] = \bar{v}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: α_{mod} ;
- ограничение аргументов: $T_v \geq T$;
- замечания:
 1. здесь рассматривается только модель гармонического осциллятора (квантового или классического);
 2. при переходе аргумента T_v через точку $T_v = \theta$ может наблюдаться заметный скачок функции $Z(T_v; T)$;
 3. рекомендуемые авторами величины параметра α_{mod} для различных реакций представлены в [17].

Расчетные формулы

По определению,

$$Z(T, T_v) = \begin{cases} Z_{qu}(T, T_v), & \text{если } T_v < \theta \quad (\text{квантовый осциллятор}) \\ Z_{cl}(T, T_v), & \text{если } T_v > \theta \quad (\text{классический осциллятор}), \end{cases}$$

где

$$Z_{qu}(T, T_v) = \frac{[1 - \exp(-\theta/T_v)](r_2 - r_3)/q_2 + r_2}{[1 - \exp(\theta/T)](r_3 - r_1)/q_1 + r_1},$$

$$Z_{cl}(T, T_v) = \frac{1 - \alpha_{mod}}{|\alpha_{mod}T_v - T|} \frac{|\alpha_{mod}T_v r_2 - T r_3|}{r_3 - \alpha_{mod}r_1}, \quad (3.60)$$

$$r_1 = \exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_{mod}T}\right), \quad r_2 = \exp\left(-\frac{E_a}{\alpha_{mod}T_v}\right), \quad r_3 = \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right),$$

$$q_1 = 1 - \exp\left[-\frac{\theta(1 - \alpha_{mod})}{T}\right], \quad q_2 = \exp\left[\theta\left(\frac{\alpha_{mod}}{T} - \frac{1}{T_v}\right)\right] - 1.$$

Характерные величины и примеры

В процессе тестирования модели были проанализированы как случай гармонического приближения, так и случай ангармонического приближения для осциллятора АВ(v). В результате анализа обоих вариантов получен следующий вывод:

ангармоническое приближение требует дополнительных вычислений, например,

эффективной энергии $E_v^*(T)$, которая, как это было показано в ЦФ 58, имеет определенные ограничения области существования; при этом ангармоническое приближение не приносит увеличения точности расчета целевой функции и не уточняет механизма взаимодействия реагирующих частиц.

В результате мы приняли решение рекомендовать пользователям применение только варианта ЦФ 70, основанного на гармоническом представлении осциллятора АВ.

Выберем, например, реакцию простого обмена $\text{NO}(v)+\text{H} \rightarrow \text{N}+\text{OH}$. Для этой реакции модельный параметр $\alpha_{mod}=0,95$. По первой конструктивной форме построим семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$.

Зададим температурный диапазон $\langle 2000 \div 7000 \rangle$, и согласно условию $T_v \geq T$ сформируем параметрический список $\{T_v\} = 7000, 8000, 9000$. Для молекулы NO характеристическая колебательная температура $\theta = 2699,3$, и фактор Z можно считать по формуле классического гармонического осциллятора (3.60). На рис.3.7.61 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$.

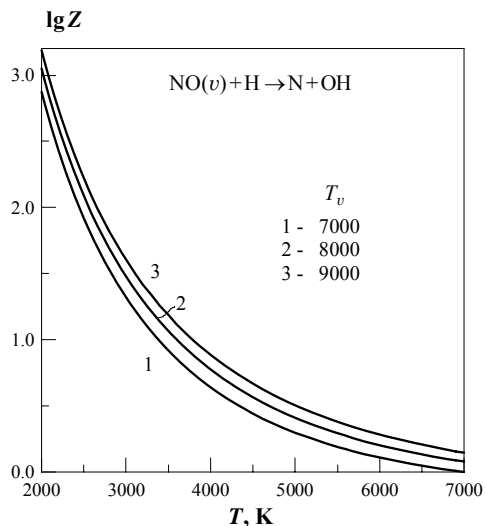


Рис.3.7.61

Перейдем ко второй конструктивной форме. Возьмем еще одну реакцию простого обмена $\text{DF}(v)+\text{Br} \rightarrow \text{F}+\text{DBr}$, у которой параметр $\alpha_{mod}=1$, характеристическая колебательная температура $\theta = 4182,1$. Для того, чтобы проследить перемену формул $Z_{qu}(T, T_v) \rightarrow Z_{cl}(T, T_v)$, зададим диапазон аргумента $2000 \leq T_v \leq 7000$ и в соответствии с условием $T \leq T_v$ сформируем параметрический список $\{T\} = 1000, 1500, 2000$. На рис.3.7.62 показано семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$.

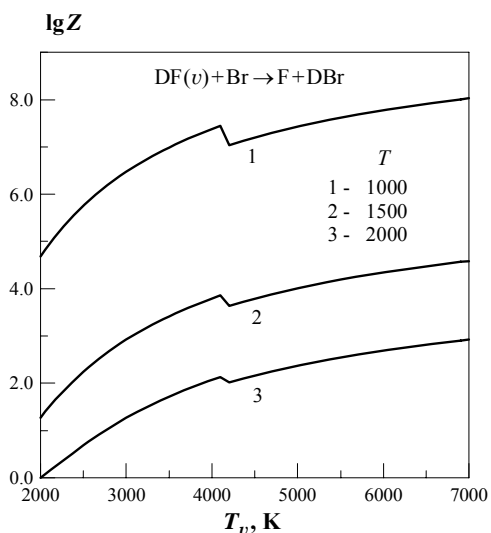


Рис.3.7.62

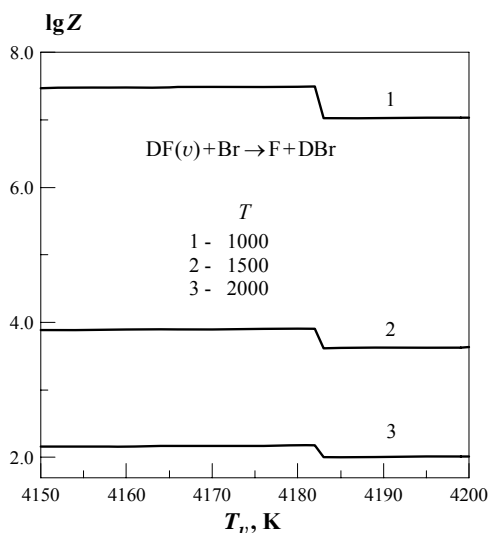


Рис.3.7.63

Интересно проследить момент перехода аргумента через $T_v = \theta$ поточнее. Возьмем в предыдущем примере более узкий диапазон аргумента $4150 \leq T_v \leq 4200$ и пройдем его с шагом в 1К. Получим семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$, показанное на рис.3.7.63. Перемена формул от

квантового представления к классическому при переходе через значение $T_v = \theta$ может давать вполне заметный скачок во втором знаке функции $\lg Z()$.

3.7.9.2 ЦФ 71. Фактор неравновесности для обменных реакций с участием многоатомных колебательно возбужденных молекул: $Z(T, T_v)$

- $[XY(v)+Z \rightarrow X+YZ]$, или $[XY(v)+Z'Z'' \rightarrow XYZ'+Z'']$, или $[XY(v)+Z'Z'' \rightarrow XZ'+YZ'']$;
- $[Z] = \bar{\nu}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: α_{mod} ;
- ограничение аргументов: $T_v \geq T$;
- замечания:

колебательно возбужденная молекула моделируется классическим гармоническим осциллятором.

Расчетные формулы

Для многоатомных колебательно возбужденных молекул применяется только приближение классического гармонического осциллятора (3.60), уже описанное выше для ЦФ 70.

Характерные величины и примеры

По первой конструктивной форме построим семейство $Z(T; \{T_v\})$.

Рассмотрим реакцию простого обмена $CO_2(v)+O \rightarrow CO+O_2$ на диапазоне аргумента $\langle 1000 \div 3500 \rangle$, и в соответствии с условием $T_v \geq T$ сформируем параметрический список $\{T_v\} = 3500, 5000, 6000$. Семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$ показано на рис.3.7.64.

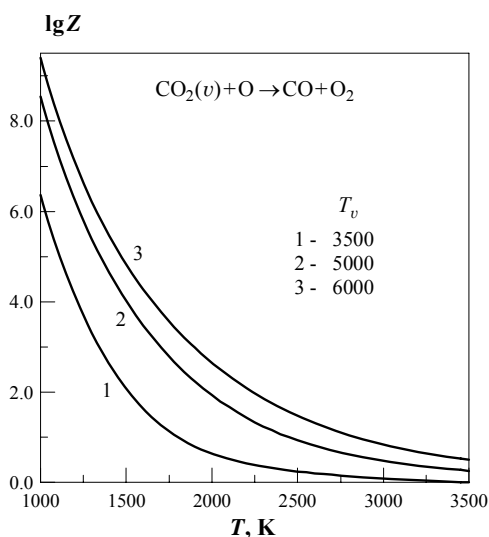


Рис.3.7.64

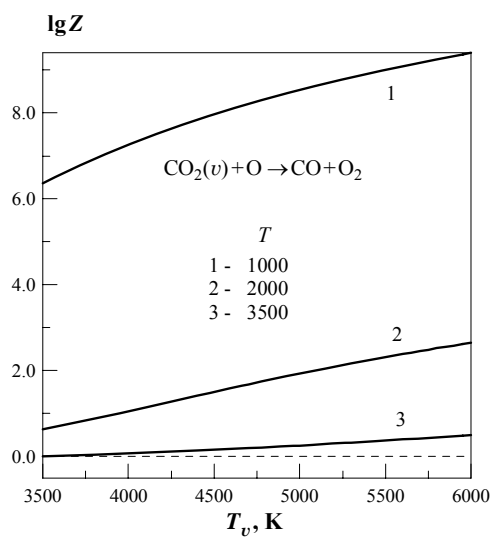


Рис.3.7.65

Перейдем ко второй конструктивной форме: теперь роль аргумента играет колебательная температура T_v , а параметр семейства задается списком $\{T\}$. Для той же реакции на

диапазоне $3500 \leq T_v \leq 6000$ сформируем список $\{T\} = 1000, 2000, 3500$ с учетом условия $T \leq T_v$. Полученное семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$ показано на рис.3.7.65.

3.7.10 ФОРМУЛЫ МАЧЕРЕТА ДЛЯ ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРОСТОГО ОБМЕНА [22-25]

Назначение модели

Оценка константы скорости и фактора неравновесности эндотермической реакции простого обмена $XY(v)+Z \rightarrow X+YZ$.

Допущения

1. Задача решается в рамках классической механики (при высоких температурах) и в полуклассическом приближении (при низких температурах). Рассматриваются эндотермические реакции простого обмена в условиях, когда колебательная температура T_v реагирующих молекул отличается от газовой (поступательной) температуры T . При этом возможны оба неравенства: $T_v > T$ и $T_v < T$.
2. Столкновение молекул считается коллинеарным, влиянием вращения пренебрегается. Налетающая частица Z предполагается бесструктурной, как и образующаяся отдельная частица X .
3. Перераспределение атомов в реакции (т.е. разрыв химической связи в молекуле-реагенте и образование новой связи) происходит за время, существенно меньшее периода колебаний молекул.
4. Распределение реагирующих молекул по колебательным уровням является больцмановским с температурой T_v и не искажается химической реакцией.
5. При выводе соотношений для константы скорости при $T > \theta$ (θ – характеристическая колебательная температура) используются методы классической механики, а при $T < \theta$ – квантово-механические методы.

Ограничения

1. Модель нельзя применять при описании экзотермических реакций, а также реакций двойного обмена ($XY+ZZ' \rightarrow XZ'+YZ$). Рассматриваются реакции с разрывом связи в колебательно-возбужденных молекулах.
2. Модель нельзя применять при описании реакций в условиях сверхтеплого вращательного возбуждения реагентов, когда $T_r > T$, T_r – вращательная температура.
3. Модель неприменима к реакциям, протекающим через промежуточный долгоживущий комплекс. Например, не рекомендуется применять модель к реакции $XY+Z \rightarrow X+YZ$, если существует стабильная молекула состава XYZ или ZXY . Более детально критерии образования долгоживущего комплекса рассмотрены в [25].

3.7.10.1 ЦФ 72. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB(v)+Z \rightarrow A+BZ]$;
- $[Z] = \bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;

- модельный параметр целевой функции: f_v ;
- ограничений аргументов: нет - модель применима как для $T_v > T$, так и для $T_v < T$;
- замечания:
 - при $T = \theta$ происходит смена расчетных формул; возможен скачок функции $Z(T, T_v)$;
 - модель применима только для определенного типа реакций (эндотермические реакции простого обмена).

Расчетные формулы

По определению,

$$Z(T, T_v) = \begin{cases} Z_0(T, T_v), & \text{если } T < \theta, \\ Z_W(T, T_v), & \text{если } T \geq \theta, \end{cases}$$

где

$$Z_0(T, T_v) = \exp\left(\frac{E_a}{T}\right) \left[f_v \exp\left(-\frac{\theta}{T_v}\right) + (1 - f_v) \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \right]^{\frac{E_a}{\theta}},$$

$$Z_W(T, T_v) = \exp\left[-\frac{E_a - W}{\alpha_M T_v + (1 - \alpha_M)T} - \frac{W}{T} + \frac{E_a}{T} \right],$$

$$\alpha_M = \frac{m_B(m_A + m_B + m_Z)}{(m_A + m_B)(m_B + m_Z)}, \quad W = E_a \left(1 - \frac{f_v}{\alpha_M} \right).$$

Характерные величины и примеры

Значения f_v представлены в [25] для большого набора реакций типа $X+YZ \rightarrow XY+Z$ с участием атомов водорода, галогенов, кислорода и азота, а также с участием атомов металлов, многоатомных радикалов и др. (величина f_v там обозначена как \overline{f}_v).

При отсутствии экспериментальных данных значения f_v по предложению автора модели следует варьировать в пределах $0.3\alpha_M \leq f_v \leq \alpha_M$. Так, положив сначала $f_v = 0.3\alpha_M$, а затем $f_v = \alpha_M$, можно получить нижнюю и верхнюю границы оценки фактора неравновесности $Z(T, T_v)$

Для многоатомных молекул в качестве характеристической колебательной температуры следует брать величину, соответствующую наибольшей частоте колебаний.

Примеры значений фактора неравновесности $Z(T, T_v)$ при $T, T_v < \theta$ (E_a в градусах) представлены на рис. 3.7.66 и 3.7.67.

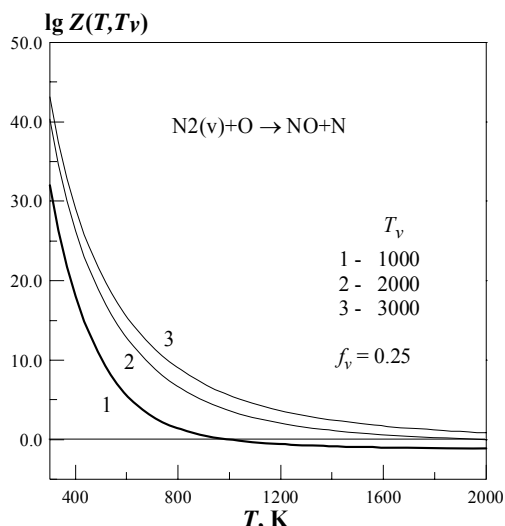


Рис.3.7.66

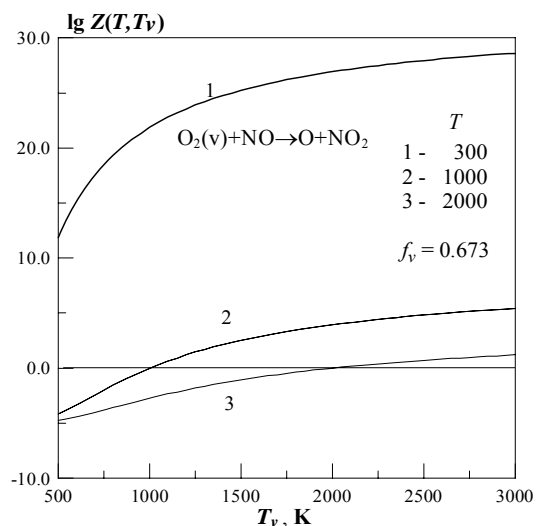


Рис.3.7.67

Нарушение предположения о механизме реакции и неточности в значении величины f_v могут приводить к большим погрешностям в определении фактора неравновесности (порядки по величине). Модель учитывает квантовый характер колебаний молекул, что важно при невысоких температурах. Неопределенность величины f_v для многих реакций снижает ценность модели.

Из рассмотрения расчетных формул следует, что на диапазоне аргумента T , включающем в себя точку $T = \theta$, происходит сшивание формул Z_0 и Z_W . В некоторых случаях этот скачок может быть достаточно большим.

Насколько плавно происходит перемена формул, покажем на примере двух реакций, у которых колебательно возбужденной молекулой является $\text{HF}(v)$, характеристическая колебательная температура которой $\theta = 5695,5$:



Согласно предположению автора, модельный параметр f_v в большинстве случаев находится в пределах $0,3 \alpha_M \leq f_v \leq \alpha_M$. Как видно из полученных промежуточных оценок, для реакции (3.61) данное неравенство выполняется, а для (3.62) - $f_v \gg \alpha_M$.

Рассмотрим сначала первую конструктивную форму. Зададим такой диапазон поступательной температуры, на котором реализуется переход через точку перемены формул $Z_0 \rightarrow Z_W$ ($T = \theta = 5695,5$), например $\langle 5000 \div 6000 \rangle$, и для обеих реакций создадим один и тот же параметрический список $\{T_v\} = 1000, 3000, 5000, 6000, 8000, 10000$. На рис.3.7.68 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$ для реакции (3.61). На рис.3.7.69 - семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$ для реакции (3.62).

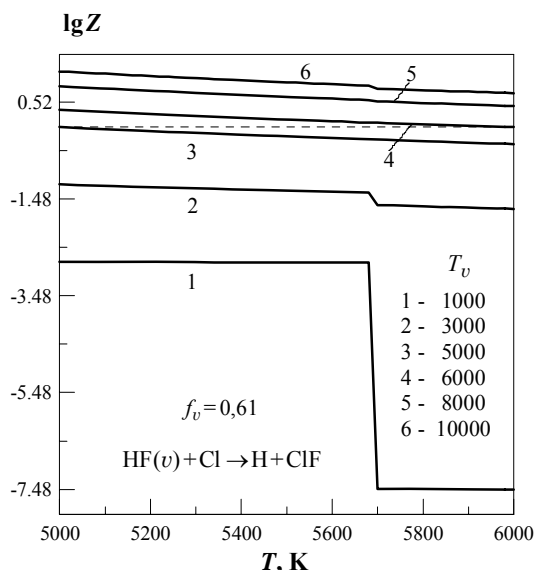


Рис.3.7.68

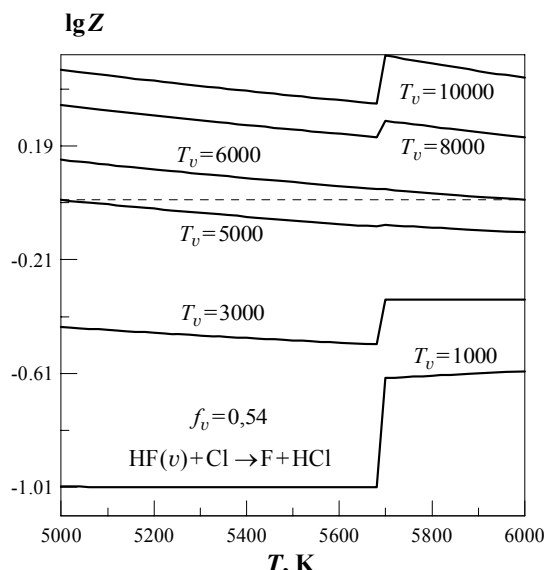


Рис.3.7.69

Из приведенных рисунков видно, что скачки значений фактора неравновесности вблизи точки перемены формул могут достигать довольно больших значений.

Перейдем теперь к второй конструктивной форме: аргументом будет колебательная температура T_v , параметр семейства кривых определяется списком $\{T\}$. Для тех же реакций с одинаковыми реагентами построим семейства $\lg Z(T_v; \{T\})$. Выберем для аргумента диапазон $1000 \leq T_v \leq 11000$, а список $\{T\}$ сформируем таким образом, чтобы и в этом варианте было заметно влияние точки перемены формул $T = \theta = 5695,5$. На рис.3.7.70 показано семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$ для реакции (3.61), со списком $\{T\} = 4000, 5695, 5696, 6000$. На рис.3.7.71 показано семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$ с тем же списком $\{T\}$ для реакции (3.62).

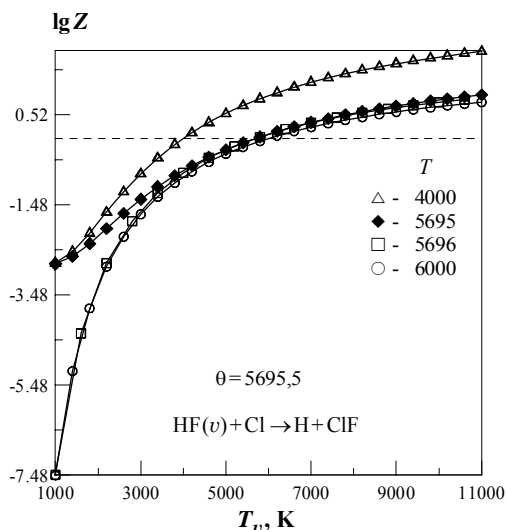


Рис.3.7.70

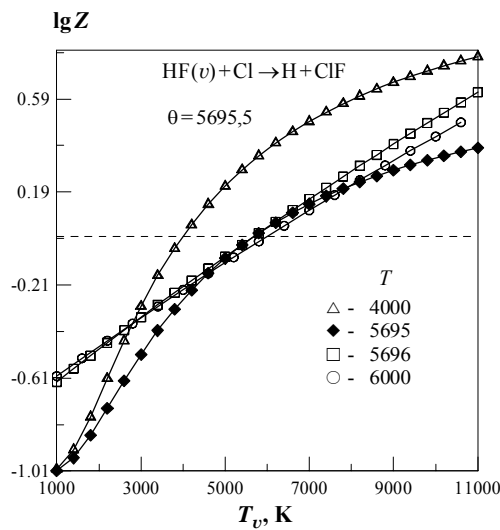


Рис.3.7.71

Из приведенных рисунков видно, что кривые $Z(T_v, \{T\})$ при $T \approx \theta$ ведут себя не характерно для фактора неравновесности и, следовательно, не могут адекватно описывать реакцию при заданных условиях.

3.7.11 τ_d -ФОРМУЛА ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ

Допущения

1. Газ идеальный. Рассматривается простая термически неравновесная химическая реакция диссоциации двухатомных молекул.
2. Характерное время τ_d протекания реакции диссоциации обратно пропорционально константе скорости диссоциации и полному числу частиц в единице объема.

Ограничения

Колебательная температура диссоциирующих молекул T_v меньше поступательной температуры газа T : $T_v \leq T$.

3.7.11.1 ЦФ 73. Число столкновений диссоциирующей молекулы за характерное время термически неравновесной диссоциации: $N_{dv}(T, T_v)$

- $[AB(v)+M \rightarrow A+B+M]$;
- $[N_{dv}] = \delta/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничения аргументов: $T_v \leq T$;
- замечания:
см. замечания к ЦФ 56 (Раздел 3.6);

Расчетные формулы

По определению,

$$N_{dv}(T, T_v) = \frac{\tau_d(T, T_v, n)}{\tau_0(T, n)}, \quad \text{где} \quad \tau_d(T, T_v, n) = \frac{1}{n k_0(T) Z(T, T_v)},$$

$Z(T, T_v)$ - фактор неравновесности термически неравновесной реакции диссоциации,

$\tau_0(T, n) = \frac{1}{n A(T) \sigma_0(T)}$ - среднее время между столкновениями частиц АВ и М по Борну-

Майеру.

В результате упрощений окончательно получаем для расчета:

$$N_{dv}(T, T_v) = \frac{1,455 \cdot 10^{-12} \sqrt{T/\mu} \sigma_0(T)}{k_0(T) Z(T, T_v)}.$$

Здесь приняты обозначения:

$A(T)$ - функция, определенная (1.11),

$\sigma_0(T)$ - усредненное сечение упругого столкновения по модели Борна-Майера (ЦФ 20),

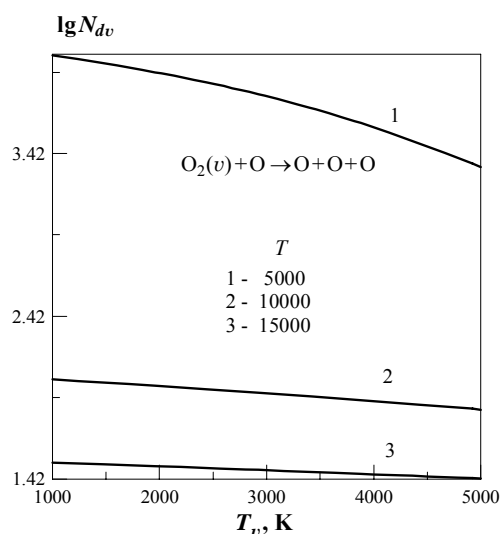
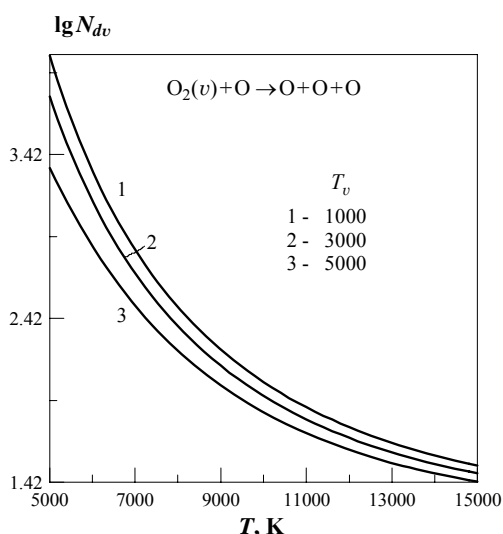
n - количество частиц М в единице объема (в расчете не участвует, т.к. в последнем отношении сокращается),

$k_0(T) = AT^n \exp(-D_0/T)$ - равновесная константа скорости по Аррениусу.

Фактор неравновесности $Z(T, T_v)$ будем вычислять по одной из самых экономичных (по информационному обеспечению) модели Джаффа-2 (см. ниже ЦФ 77).

Характерные величины и примеры

Рассмотрим сначала первую конструктивную форму. Для реакции диссоциации $O_2(v)+O \rightarrow O+O+O$, которая обеспечена информацией на температурном диапазоне $<4000 \div 20000>$, возьмем диапазон аргумента - температуры $<5000 \div 15000>$ и сформируем параметрический список $\{T_v\}$ по условию $T_v \leq T$. На рис.3.7.72 показано семейство $\lg N_{dv}(T; \{T_v\})$, $\{T_v\} = 1000, 3000, 5000$.



Перейдем ко второй конструктивной форме: рассмотрим зависимость функции N_{dv} от аргумента T_v , считая температуру T семействообразующим параметром. Для той же реакции зададим рабочий диапазон аргумента $T_v <1000 \div 5000>$ и параметрический список $\{T\}$ по условию $T \geq T_v$: $\{T\} = 5000, 10000, 15000$. На рис.3.7.73 показано семейство $\lg N_{dv}(T_v; \{T\})$.

3.7.12 МОДЕЛЬ ДВУХ МЕХАНИЗМОВ ДИССОЦИАЦИИ С УЧЕТОМ КОНФИГУРАЦИИ СТАЛКИВАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ (МОДЕЛЬ МАЧЕРЕТА-ФРИДМАНА) [26-28]

Допущения

1. Учитываются результаты решения динамической задачи столкновения диссоциирующей молекулы с атомом или другой двухатомной гомоядерной молекулой.
2. Диссоциирующая молекула моделируется гармоническим осциллятором и жестким ротатором. Вращательная температура T_r равна поступательной температуре газа T .
3. Распределение молекул по колебательным уровням ниже уровня энергии E_v^* характеризуется колебательной температурой T_v , выше – поступательной температурой газа T . Величина E_v^* соответствует границе областей быстрого и медленного VV-обмена.
4. Столкновение частиц рассматривается в импульсном приближении (мгновенное

столкновение). Диссоциация происходит лишь в определенной относительной конфигурации сталкивающихся частиц; эта конфигурация определяет порог кинетической энергии, необходимой для диссоциации.

5. Предполагается, что существуют два механизма диссоциации – с верхних колебательных уровней для колебательно-возбужденных молекул и с нижних – для невозбужденных или слабо-возбужденных молекул, когда велика роль поступательной энергии сталкивающихся частиц.

Ограничения

1. Моделируется диссоциация только гомоядерных двухатомных молекул при столкновении с атомами или гомоядерными двухатомными молекулами.
2. Не рассматриваются радикалы и молекулы в вырожденных электронных состояниях.
3. Соотношение температур T и T_v не регламентируется.

3.7.12.1 ЦФ 74. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[A_2(v)+B \rightarrow A+A+B]$ или $[A_2(v)+B_2 \rightarrow A+A+B_2]$;
- модель Мачерета-Фридмана для диссоциации гомоядерной молекулы при столкновении с атомом или другой гомоядерной молекулой;
- $[Z]=\bar{\sigma}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: нет;
- ограничения: нет;
- замечания:
учитываются два возможных механизма протекания процесса:
- с верхних колебательных уровней для колебательно-возбужденных молекул
- и с нижних уровней - для слабо возбужденных молекул, когда велика роль поступательной энергии.

Расчетные формулы

Модель применяется для реакции диссоциации гомоядерной молекулы $A_2(v)$; партнером по столкновению может быть атом B или гомоядерная молекула B_2 ; независимо от вида партнера – B или B_2 - в вычислениях участвует вес только атома B .

По определению, фактор неравновесности складывается из двух частей: из фактора неравновесности, характеризующего процесс диссоциации с верхних колебательных уровней Z_h и процесс диссоциации с нижних колебательных уровней Z_l

$$Z_l(T, T_v) = Z_h(T, T_v) + Z_l(T, T_v)$$

$$Z_h(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-\theta / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T)} (1 - L) \exp \left[-D_0 \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$Z_l(T, T_v) = L \exp \left[-D_0 \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\alpha_{fm} = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right)^2, \quad T_a = \alpha_{fm} T_v + (1 - \alpha_{fm}) T.$$

Для столкновения молекула – атом:

$$L = \frac{9\sqrt{\pi(1-\alpha_{fm})}}{64} \left(\frac{T}{D_o} \right)^{l-n} \left[1 + \frac{5(1-\alpha_{fm})T}{2D_o} \right].$$

Для столкновения молекула – молекула:

$$L = \frac{21(1-\alpha)}{\pi^2 \alpha^{3/4}} \left(\frac{T}{D_o} \right)^{3/2-n} \left[1 + \frac{7(1-\alpha)(1+\alpha^{1/2})T}{2D_o} \right].$$

Характерные величины и примеры

Рассмотрим сначала первую конструктивную форму. Выберем для эксперимента реакцию $O_2(v)+O \rightarrow O+O+O$, параметр $\alpha_{fm}=0,25$. Для заданного температурного диапазона $<4000 \div 54000>$ сформируем параметрический список $\{T_v\} = 4000, 6000, 8000$ и построим семейство функций $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.74.

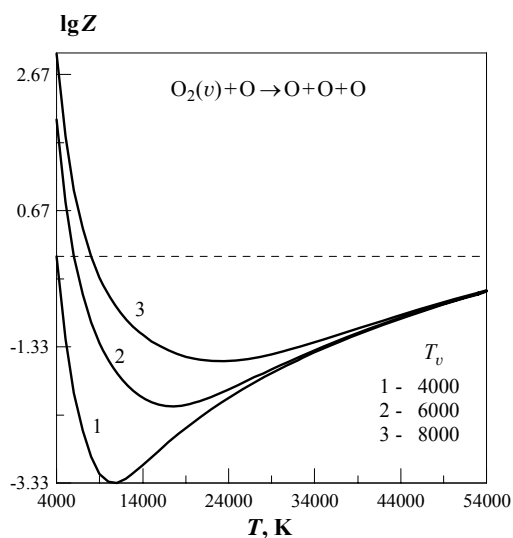


Рис.3.7.74

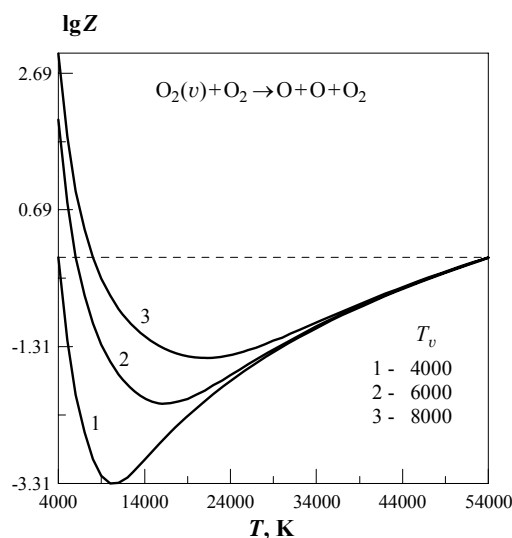


Рис.3.7.75

Пусть теперь партнер по столкновению будет в два раза тяжелее: рассмотрим реакцию $O_2(v)+O_2 \rightarrow O+O+O_2$. Здесь, как и в предыдущем случае, внутренний параметр $\alpha_{fm}=0,25$, потому что, хотя партнером по столкновению в данном случае является молекула кислорода, параметр α_{fm} не изменился. На том же температурном диапазоне, с тем же параметрическим списком $\{T_v\}$ для сравнения получаем семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.75. Вполне очевидно различие поведения зависимости фактора неравновесности двух процессов: увеличение фактора неравновесности после минимума происходит быстрее в случае столкновения с молекулой кислорода.

Выберем теперь реакцию диссоциации $O_2(v)$ с участием еще более тяжелого партнера: для реакции $O_2(v)+Xe \rightarrow O+O+Xe$, $\alpha_{fm}=0,012$. На том же температурном диапазоне $\langle 4000 \div 54000 \rangle$ и с тем же параметрическим списком $\{T_v\}$ для данной реакции построим семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.76. Очевидно, что на фактор неравновесности оказывает влияние не только масса партнера по столкновению, но и то, является ли партнер по столкновению атомом или молекулой.

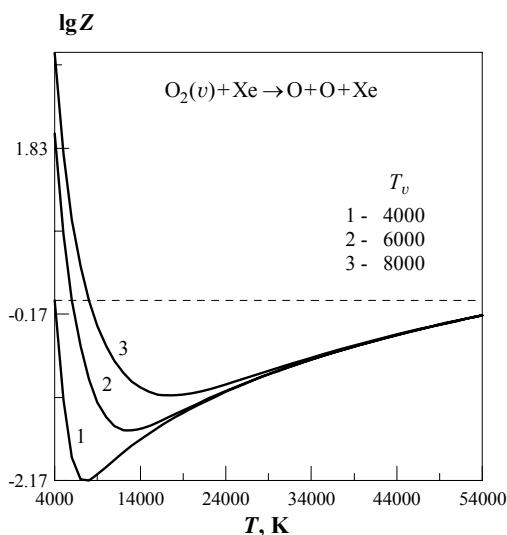


Рис.3.7.76

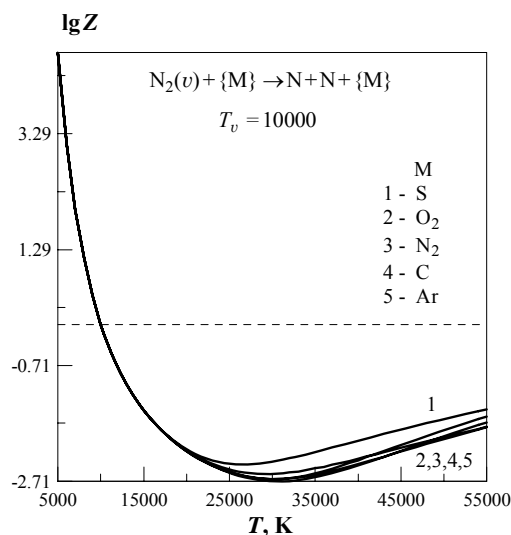


Рис.3.7.77

Продолжим изучение влияния партнеров по столкновению на фактор неравновесности диссоциации Z . Для этого выберем несколько различных $\{M\} = S, O_2, N_2, C, Ar$ и сформируем группу реакций диссоциации $N_2(v)+\{M\} \rightarrow N+N+\{M\}$; приведем рассчитанные параметры α_{fm} для этих реакций:

| M | S | O ₂ | N ₂ | C | Ar |
|---------------|---------|----------------|----------------|---------|---------|
| m_B | 32.0666 | 15.9994 | 14.0067 | 12.0111 | 39.9481 |
| α_{fm} | 0.092 | 0.218 | 0.25 | 0.29 | 0.067 |

При фиксированном значении $T_v=10000$ на температурном диапазоне $\langle 5000 \div 55000 \rangle$ строим функции $\lg Z(T; T_v=10000)$ для пяти реакций диссоциации, показанные на рис.3.7.77. На большом температурном диапазоне влияние партнера по столкновению на фактор неравновесности нивелируется.

Перейдем ко второй конструктивной форме: аргументом фактора Z теперь будет колебательная температура T_v , а поступательная температура T - параметром семейства. Для реакции $O_2(v)+O_2 \rightarrow O+O+O_2$ сформируем параметрический список $\{T\} = 15000, 20000, 25000$ и построим семейство фактора Z на диапазоне аргумента $3000 \leq T_v \leq 13000$. На рис.3.7.78 показаны функции данного семейства.

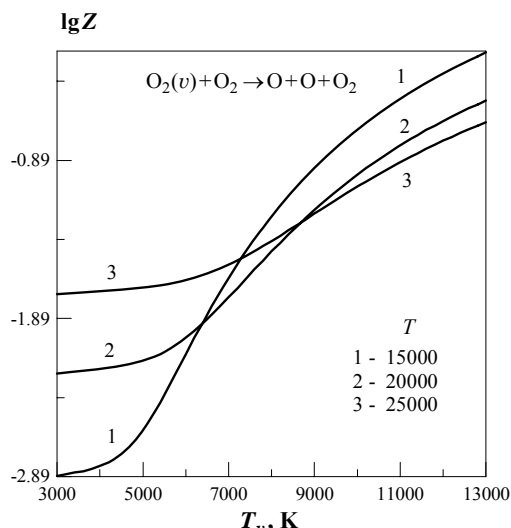


Рис.3.7.78

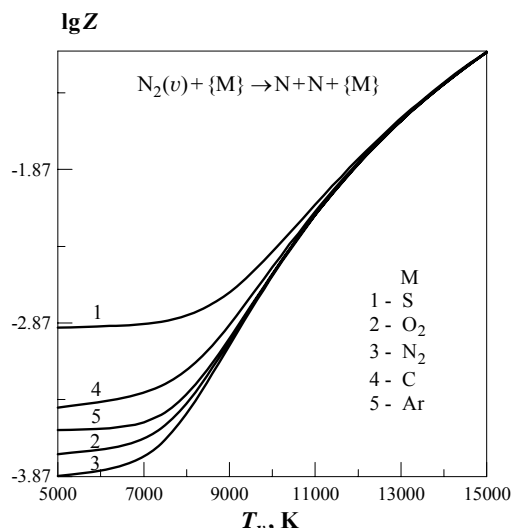


Рис.3.7.79

Возьмем группу реакций диссоциации $N_2(v)$ при участии различных частиц M и рассмотрим их факторы неравновесности на диапазоне аргумента $5000 \leq T_v \leq 15000$ при фиксированном значении $T = 25000$. Эти функции показаны на рис.3.7.79.

В этой модели кроме основной целевой функций - фактора неравновесности реакции - дополнительно можно получить еще две интересные функциональные зависимости - Z_l фактор неравновесности, учитывающий диссоциацию с верхних уровней, и Z_h фактор неравновесности, учитывающий диссоциацию с нижних уровней. В этих случаях можно исследовать отдельно два механизма диссоциации, используемые авторами модели.

Рис.3.7.80 иллюстрирует такое разложение общего механизма на составляющие, показывает суммарную функцию $Z(T, T_v)$. Для сравнения на рис.3.7.81 представлены фактор неравновесности, полученный по модели Кузнецова, и две кривые, рассчитанные по модели Мачерета-Фридмана, Z_l и Z_h . При этом левая низкотемпературная часть одинаково описывается как моделью Мачерета-Фридмана, так и моделью Кузнецова. Ниспадающая часть зависимости $\lg Z(T, T_v)$ соответствует вкладу диссоциации с верхних колебательных уровней (Z_h), и качественное подобие моделей в этой области указывает на слабую зависимость результата от отклонений колебательной функции распределения от бoльцмановской. Восходящая часть зависимости фактора неравновесности определяется в основном диссоциацией с нижних уровней слабозбужденных молекул при высокой температуре T .

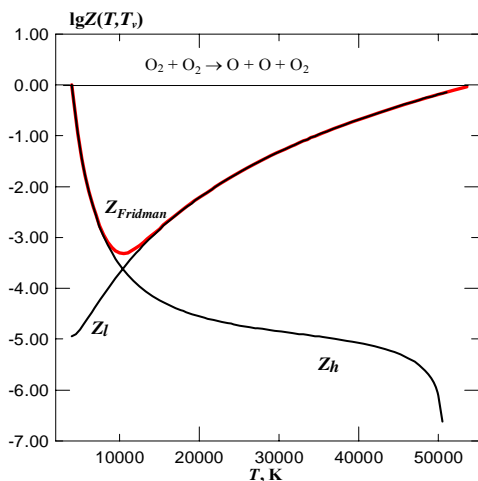


Рис.3.7.80

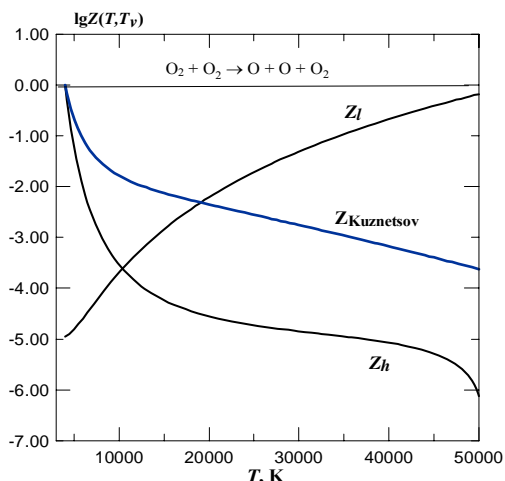


Рис.3.7.81

3.7.13 МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ДИССОЦИАЦИИ – МОДЕЛЬ МЭРРОУНА-ТРИНОРА [29]

Допущения

1. Диссоциация с определенной вероятностью происходит из любого колебательного состояния реагирующей молекулы. Реакция не нарушает больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.
2. При расчете статистических сумм принимается модель обрезанного гармонического осциллятора.

Ограничения

Колебательная температура диссоциирующих молекул T_v меньше поступательной температуры газа T : $T_v < T$.

3.7.13.1 ЦФ 75. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, U)$

- $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...;$
- $[Z]= \bar{b}/p;$
- аргументы целевой функции: $T, T_v;$
- параметр целевой функции: $U;$
- ограничение аргументов: $T_v \leq T;$
- замечания:
 1. авторы рекомендуют задавать значение параметра U близким к $D_0/6$, но здесь реализована возможность варьирования параметра U и проверки его влияния на фактор неравновесности;
 2. при увеличении U получаемые решения становятся близкими к целевой функции модели Хаммерлинга (ЦФ 79);
 3. величина Q является статистической суммой обрезанного гармонического осциллятора.

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v, U) = \frac{Q_t}{Q_w} \frac{Q_{tf}}{Q_U},$$

где

$$Q_t = \frac{1 - \exp(-D_0/T)}{1 - \exp(-\theta/T)}, \quad Q_w = \frac{1 - \exp(-D_0/T_v)}{1 - \exp(-\theta/T_v)},$$

$$Q_{tf} = \frac{1 - \exp(-D_0/T_f)}{1 - \exp(-\theta/T_f)}, \quad Q_U = \frac{1 - \exp(D_0/U)}{1 - \exp(\theta/U)},$$

$$T_f = \frac{T T_v U}{T U - T_v U - T T_v}$$

Характерные величины и примеры

Информационное обеспечение модели Мэрроуна-Тринора содержит только данные о самой диссоциирующей молекуле, поэтому формально область применимости модели существенно шире, чем у всех моделей фактора неравновесности, описанных выше.

Авторы модели рекомендуют брать значение параметра U равным D_0/q , где $3 \leq q \leq 6$. В [3] указано, что для диссоциации $O_2(v)$ при $4200 \leq T \leq 10000$, диссоциации $N_2(v)$ при $7000 \leq T \leq 14200$ результаты модели хорошо согласуются с результатами физического эксперимента.

Начнем с примера первой конструктивной формы: возьмем диапазон аргумента $T < 4000 \div 14000 >$, и с учетом модельного ограничения $T_v < T$ сформируем параметрический список $\{T_v\}$. На рис.3.7.82 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U = D_0/6)$, $\{T_v\} = 2000, 3000, 4000$ при $U = D_0/6 = 9893$ для диссоциации молекулы $O_2(v)$.

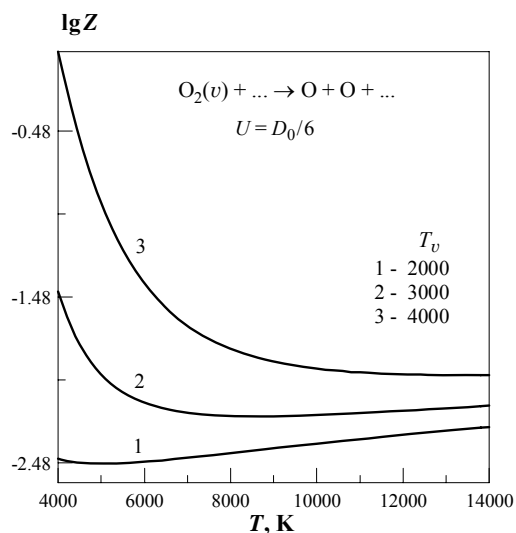


Рис.3.7.82

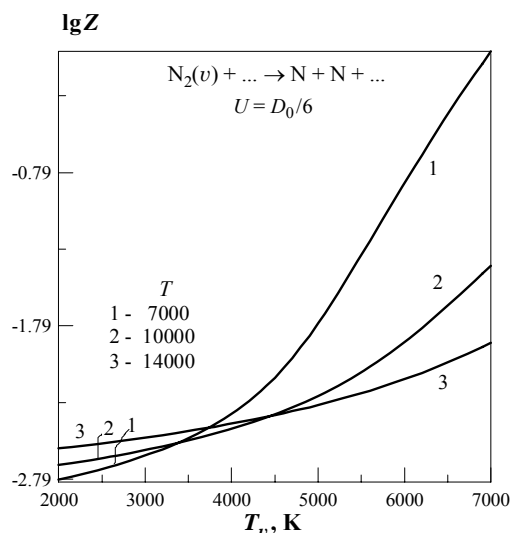


Рис.3.7.83

Перейдем ко второй конструктивной форме: покажем зависимость фактора Z от аргумента T_v при том же задании параметра U . Возьмем молекулу $N_2(v)$, для нее получаем модельный параметр $U = D_0/6 = 18873$. Зададим диапазон аргумента $2000 \leq T_v \leq 7000$ и сформируем параметрический список $\{T\}$ с учетом условия $T \geq T_v$: $\{T\} = 7000, 10000, 14000$. Полученное семейство $\lg Z(T_v; \{T\}, U)$ показано на рис.3.7.83.

Согласно третьей конструктивной форме $Z(T; T_v, \{U\})$, будем варьировать параметр U . Для молекулы $\text{CO}(v)$ на температурном диапазоне $\langle 5000 \div 15000 \rangle$ при фиксированном значении колебательной температуры $T_v = 4000$ возьмем рекомендованное авторами значение параметра $U = D_0/6 = 21452$ и два пробных значения - примерно на четверть больше и меньше $D_0/6$: $\{U\} = 16000, 21452, 26000$. На рис.3.7.84 показано полученное семейство $\lg Z(T; T_v = 4000, \{U\})$.

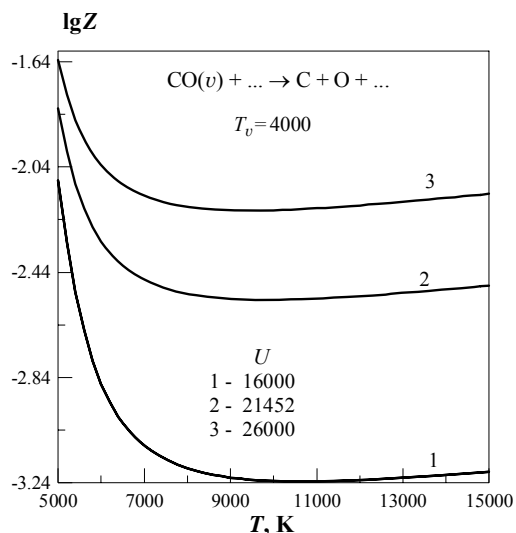


Рис.3.7.84

Рассмотрим четвертую конструктивную форму: $Z(T; \{T_v\}, U = qT)$.

В [3] указано, что сопоставление модельных результатов с физическими экспериментами для молекулы $\text{Br}_2(v)$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 4000 \rangle$ подсказывает наилучший вариант $U(T) = T/2$; для молекулы $\text{I}_2(v)$ на температурном диапазоне $\langle 1000 \div 6000 \rangle$ наиболее удачна зависимость $U(T) = T/r$, где $r \geq 20$.

Проведем вычислительные эксперименты в описанных условиях, допуская вариации колебательной температуры с учетом модельного ограничения $T_v \leq T$.

Рассмотрим сначала диссоциацию молекулы $\text{Br}_2(v)$ на указанном температурном диапазоне, задавая параметрический список $\{T_v\} = 500, 750, 1000$ и принимая переменные значения $U(T) = Tq$, $q = 1/2$.

На рис.3.7.85 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U = T/2)$ для диссоциации молекул $\text{Br}_2(v)$.

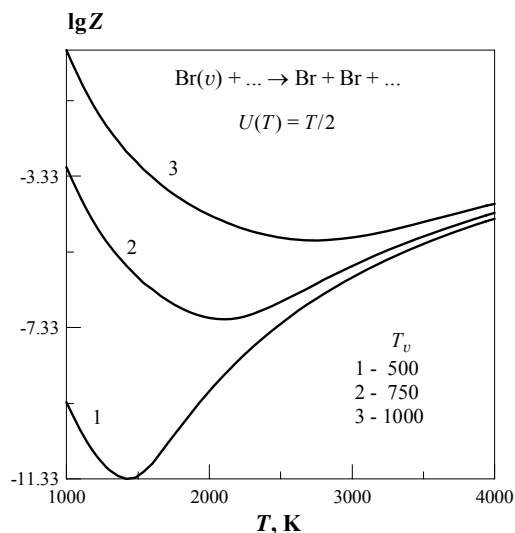


Рис.3.7.85

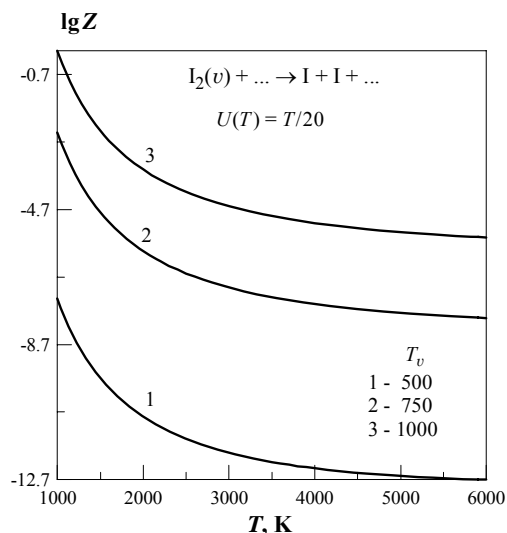


Рис.3.7.86

Для диссоциации молекул $\text{I}_2(v)$ возьмем $q = 0,05$. На диапазоне аргумента $\langle 1000 \div 6000 \rangle$ с параметрическим списком $\{T_v\} = 500, 750, 1000$ получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U = T/20)$, показанное на рис.3.7.86.

В [2] также приводится результат сопоставления решения динамической задачи для реакции $\text{O}_2(v) + \text{Ar} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{Ar}$ с результатами данной модели. Достаточно хорошее

приближение было получено при $U(T) = T/1,7$. Заметим, однако, что модельный результат ЦФ 74 фактически зависит только от диссоциирующей молекулы, так что данное приближение с одинаковым правом может применяться для реакций диссоциации $O_2(v)$ при участии любой другой частицы M .

На температурном диапазоне $\langle 4000 \div 20000 \rangle$ зададим параметрический список $\{T_v\} = 2000, 3000, 4000$ и возьмем $q = 0,588$.

На рис.3.7.87 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U(T) = T \cdot 0,588)$ для реакции диссоциации молекулы $O_2(v)$, получаемое по данной модели (напоминаем, что параметр $q = 0,588$ подобран по расчету диссоциации молекулы $O_2(v)$ в смеси с Ar).

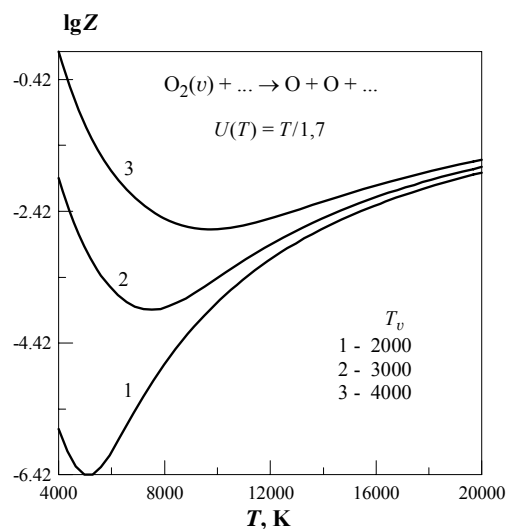


Рис.3.7.87

3.7.14 МОДИФИЦИРОВАННАЯ МОДЕЛЬ ДЖАФФА-1 - МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОЙ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ С УЧЕТОМ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ [30]

Допущения

1. Распределение диссоциирующих молекул по колебательным и вращательным уровням внутренней энергии является бoльцмановским с температурами T_v и T_r соответственно. Вращательная температура T_r равна поступательной температуре газа $T_r = T$.
2. При рассмотрении процесса распада молекулы учитывается уменьшение энергии диссоциации в результате вращения из-за действия центробежных сил. Величина эффективной энергии диссоциации с учетом вращения D_{vig} [4] получается путем осреднения разности между энергией основного состояния и центробежного барьера по температуре T_r . Туннельный эффект прохождения распадающихся молекул через центробежный барьер не учитывается.
3. Сечение диссоциации определяется моделью реагирующих твердых сфер с учетом вклада колебаний молекул: реакция происходит тогда, когда сумма энергии относительного движения частиц при столкновении (вдоль линии, соединяющей центры частиц) и колебательной энергии превышает величину эффективной энергии диссоциации D_{vig} .

Ограничение

Температура газа не ограничивается и соотношение T_v и T может быть любым. Однако наиболее целесообразно применение модели при $T_v < T$.

3.7.14.1 ЦФ 76. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v) + \dots \rightarrow A + B + \dots$;
- модель Джаффа-1 с использованием теоретической температурной зависимости Вигасина D_{vig} [4];
- $[Z] = \bar{b}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргументов: автор рекомендует применять модель при $T_v \leq T$, хотя строгих ограничений на соотношение T и T_v не дает;
- замечания:
 1. авторскую модель Джаффа -1, предназначенную для описания процесса диссоциации только двух молекул – N_2 и O_2 , для которых были заданы табличные зависимости $D_j(T)$, теперь можно применять для других молекул, используя для расчета энергии диссоциации D_0 формулу Вигасина;
 2. модель Джаффа -1, как и модели Джаффа -2 и Олиника-Хассана, является наименее требовательной к используемым входным данным: для ее применения необходимо знать только значение энергии диссоциации D_0 .

Расчетные формулы

$$Z(T, T_v) = \frac{1 - \exp(-D_v / T)}{1 - \exp(-D_v / T_v)} \frac{T}{D_v} \frac{T}{T - T_v} \left\{ 1 - \exp \left[-D_v \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right] \right\},$$

где

$$D_v = D_{vig}(T, D_0) = D_0 - T \frac{1 + (1 + D_0 / T) \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-D_0 / T)} - \text{функция Вигасина.}$$

Характерные значения и примеры

Для численного эксперимента по первой конструктивной форме выберем молекулу $CO(v)$. Имея в виду авторское пожелание применения модели при $T_v \leq T$, зададим температурный диапазон аргумента $T < 5000 \div 15000 >$ и параметрический список $\{T_v\} = 2000, 3000, 4000$; получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.88.

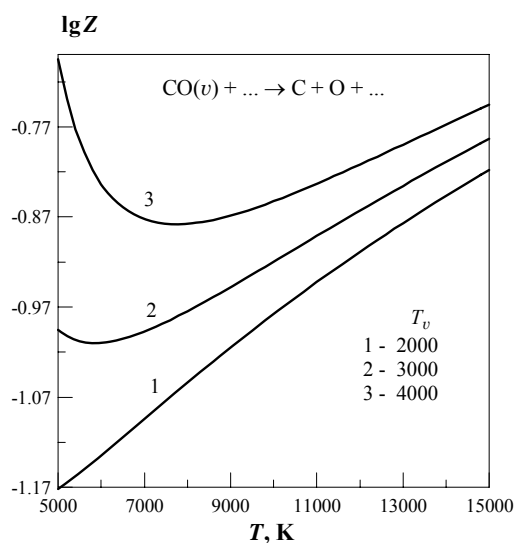


Рис.3.7.88

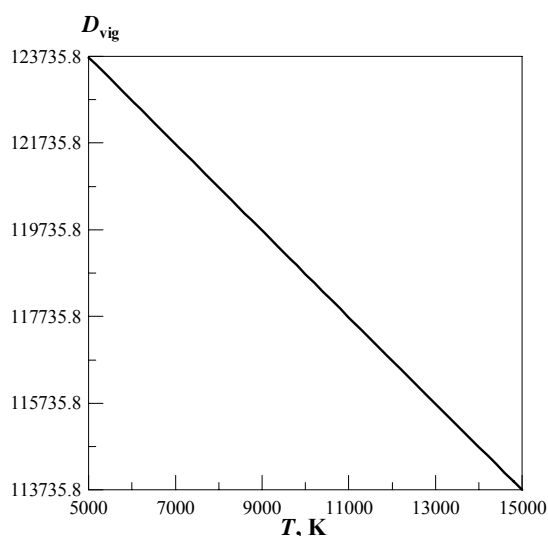


Рис.3.7.89

При значении энергии диссоциации $D_0 = \text{const} = 128712$ в данных расчетах мы использовали аналитическую зависимость Вигасина $D_{\text{vig}}(T, D_0)$. Почти линейная функция $D_{\text{vig}}()$ для молекулы CO показана на рис.3.7.89. Приведем несколько характерных значений этой функции для молекулы CO: $D_{\text{vig}}(5000)=123711,6$; $D_{\text{vig}}(10000)=118711,9$; $D_{\text{vig}}(15000)=113735,8$.

Перейдем ко второй конструктивной форме: пусть теперь аргументом фактора Z будет колебательная температура T_v . Для той же молекулы CO(v) зададим диапазон аргумента $T_v <3000 \div 8000>$, и для T сформируем параметрический список $\{T\} = 8000, 9000, 10000$. Полученное семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$ показано на рис.3.7.90.

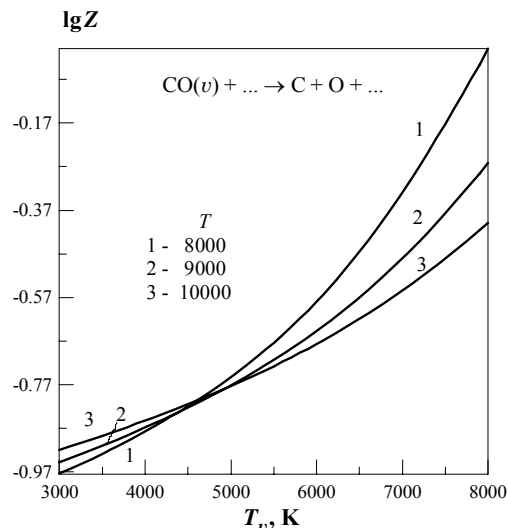


Рис.3.7.90

Вернемся к первой конструктивной форме и покажем сравнительную картину факторов $Z()$ для группы реакций диссоциации на одном температурном диапазоне, при фиксированном значении колебательной температуры T_v , равном левому концу температурного диапазона. На рис.3.7.91 показана группа функций с $Z(T; T_v) \leq 1$, соответствующих указанным условиям для пяти диссоциирующих молекул AB(v): 1 – Br₂(v), 2 – CN(v), 3 – HCl(v), 4 – I₂(v), 5 – N₂(v) на температурном диапазоне $<2000 \div 7000>$.

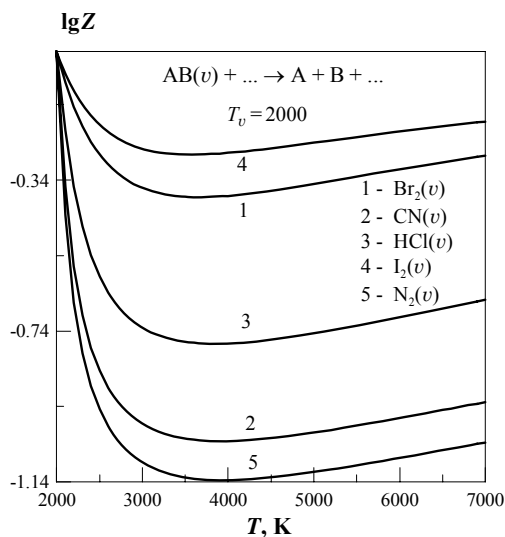


Рис.3.7.91

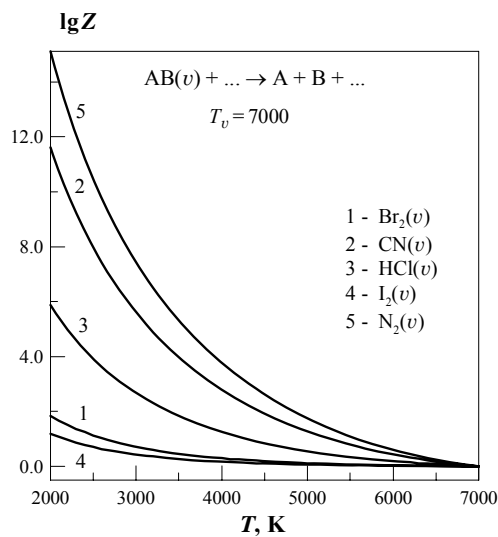


Рис.3.7.92

Покажем те же реакции на том же температурном диапазоне, но фиксированное значение колебательной температуры выберем равным правому концу диапазона газовой температуры. Согласно указанию автора о допустимости любых соотношений между T и T_v , можно получать и фактор $Z(T; T_v) \geq 1$ при $T_v \geq T$. Группа функций $\lg Z(T; T_v)$ для данного варианта показана на рис.3.7.92.

3.7.15 МОДЕЛЬ ДЖАФФА-2 – МОДЕЛЬ ПОЛНОГО УЧЕТА ВКЛАДА КОЛЕБАНИЙ И ВРАЩЕНИЯ В ДИССОЦИАЦИЮ МОЛЕКУЛ [30]

Допущения

1. Распределение диссоциирующих молекул по колебательным и вращательным уровням внутренней энергии является больцмановским с температурами T_v и T_r соответственно. Вращательная температура T_r равна поступательной температуре газа $T_r = T$.
2. Сечение диссоциации определяется моделью реагирующих твердых тел с учетом полного вклада колебаний и вращения в диссоциацию молекул: реакция происходит тогда, когда сумма энергии относительного движения частиц при столкновении (вдоль линии, соединяющей центры частиц), всей колебательной и вращательной энергии диссоциирующей молекулы превышает величину энергии диссоциации D_0 .
3. Величина энергии диссоциации D_0 не зависит от внутренней энергии молекулы.

Ограничение

Температура газа не ограничивается и соотношение T_v и T может быть любым. Однако наиболее целесообразно применение модели при $T_v < T$.

3.7.15.1 ЦФ 77. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...;$
- $[Z]=\delta/p;$
- аргументы целевой функции: $T, T_v;$
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргументов: автор допускает любые соотношения T и T_v , но считает, что применение модели более удачно при $T_v \leq T$;
- замечание: нет.

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v) = \frac{2 \left(\frac{T}{D_0} \right)^2 \frac{T}{T - T_v} \left[\frac{D_0}{T} + \frac{T_v}{T - T_v} K(T, T_v) \right]}{1 + \frac{T_v}{T - T_v} \exp\left(-\frac{D_0}{T_v}\right) - \frac{T}{T - T_v} \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right)} S(T),$$

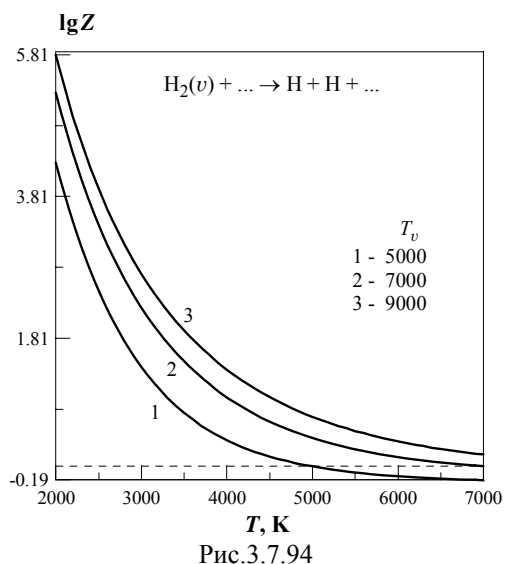
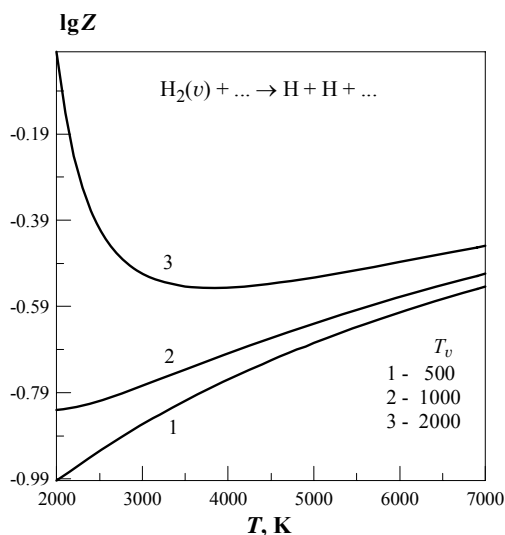
где

$$K(T, T_v) = \exp\left[-D_0 \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right)\right] - 1,$$

$$S(T) = 1 - \left(1 + \frac{D_0}{T} \right) \exp\left(-\frac{D_0}{T}\right).$$

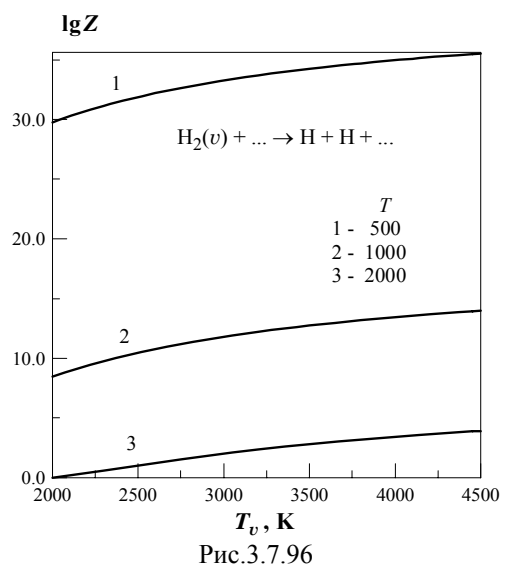
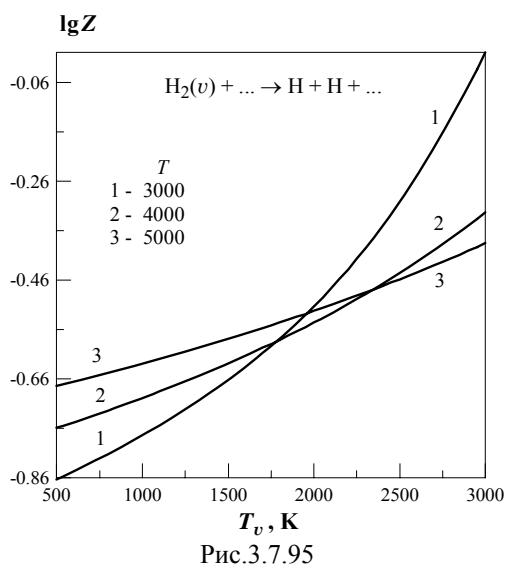
Характерные величины и примеры

Для первой конструктивной формы выберем молекулу $H_2(v)$ и рассмотрим фактор Z при различных соотношениях аргументов T и T_v . Сначала покажем семейство функций $\lg Z(T; \{T_v\})$ при $T_v \leq T$ (рис.3.7.93) на температурном диапазоне $\langle 2000 \div 7000 \rangle$, с параметрическим списком $\{T_v\} = 500, 1000, 2000$.



На том же температурном диапазоне, допуская значения $T_v \geq T$, например со списком $\{T_v\} = 5000, 7000, 9000$ получаем семейство функций $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.94.

Перейдем ко второй конструктивной форме и посмотрим, как ведут себя функции $\lg Z()$, если аргументом семейства выбрать колебательную температуру T_v , а газовую температуру задавать параметрическим списком $\{T\}$. Сначала для той же молекулы $H_2(v)$ рассмотрим случай, когда все элементы параметрического списка $T \geq T_v$: для диапазона аргумента $T_v \langle 500 \div 3000 \rangle$ зададим список $\{T\} = 3000, 4000, 5000$. Семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$, где $Z \leq 1$ для $T_v \leq T$, показано на рис.3.7.95.



Для той же молекулы с случае, когда $T \leq T_v$, на диапазоне аргумента $T_v < 2000 \div 4500 >$ со списком $\{T\} = 500, 1000, 2000$ получаем семейство функций $\lg Z(T_v; \{T\})$, где $Z \geq 1$ (рис.3.7.96).

В заключение проведем вычислительный эксперимент для группы молекул 1 - $\text{Br}_2(v)$, 2 - $\text{CN}(v)$, 3 - $\text{HCl}(v)$, 4 - $\text{I}_2(v)$, 5 - $\text{N}_2(v)$ на температурном диапазоне $<2000 \div 7000>$, с фиксированным значением $T_v = 2000$, аналогично расчету, выполненному ранее по модели Джаффа-1.

Здесь имеется возможность сравнить результаты обеих моделей в одинаковых условиях и принять решение, какую из моделей мы могли бы предпочесть в прикладной задаче. На рис.3.7.97 показано семейство $\lg Z(T; T_v = 2000)$, полученное по модели Джаффа-2 при $T_v \leq T$.

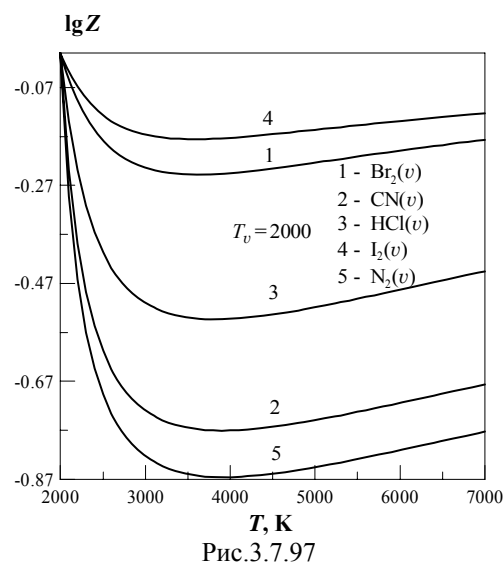


Рис.3.7.97

3.7.16 ПРИМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИНШЕЛЬВУДА ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ УРОВНЯМ - МОДЕЛЬ ОЛИНИКА – ХАССАНА [31]

Допущение

1. Наименьшая энергия, необходимая для диссоциации молекулы в состоянии с энергией ε_v равна $D_0 - \varepsilon_v$.
2. Распределение молекул АВ по колебательным уровням следует распределению Хиншельвуда [32].

Ограничение

Колебательная температура T_v меньше поступательной температуры газа T .

3.7.16.1 ЦФ 78. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[\text{AB}](v) + \dots \rightarrow \text{A} + \text{B} + \dots;$
- $[Z] = \bar{b}/p;$
- аргументы целевой функции: $T, T_v;$
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргументов:
 1. если $T_v > D_0/30$, то никаких ограничений на T не требуется, т.к. знакпеременный ряд, участвующий в определении ЦФ, всегда сходится;

2. если $T_v < D_0/30$, то получающийся в модели ряд является знакопостоянным, и для его сходимости требуется выполнение условия $r \leq 30,0$, где $r = D_0(T - T_v) / T T_v$ – параметр неполной гамма-функции, разложение которой в ряд и используется в модели;

- замечания:

данные ограничения получены в результате тестирования модели после подробного исследования областей существования неполной гамма-функции, соответствующих возможным реальным диапазонам температур T и T_v .

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v) = \sum_n u_n,$$

где

$$u_0 = 1, \quad u_{n+1} = u_n \frac{r(2n+1)}{(n+1)(2n+3)}, \quad r = D_0 \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Суммирование ведется до выполнения условия $\left| \frac{u_n}{\sum_n} \right| < 1 \cdot 10^{-6}$.

Ограничения аргументов модели, указанные выше, существенны для практической реализации модели. Данные ограничения получены в процессе тестирования модели и связаны с условиями сходимости ряда, которым представлена неполная гамма-функция в авторском определении фактора неравновесности.

Нарушение ограничений приводит к расходимости ряда и - как следствие - к аварийному арифметическому прерыванию вычислений. Поэтому перед проведением расчетов следует проверить выполнение условий:

$$T_v > T D_0 / (30T + D_0) - \text{для построения } Z(T; T_v) \text{ по аргументу } T,$$

$$T < T_v / (1 - 30T_v / D_0) - \text{для построения } Z(T_v; T) \text{ по аргументу } T_v.$$

Характерные величины и примеры

Для эксперимента с первой конструктивной формой $Z(T; \{T_v\})$ выберем молекулу $\text{CO}(v)$ и зададим диапазон аргумента $\langle 1000 \div 11000 \rangle$. В соответствии с условиями сходимости модельного ряда получаем ограничение по колебательной температуре: $T_v > 3087$. Формируем соответствующий параметрический список $\{T_v\} = \{3500, 5000, 7000\}$ и получаем семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.98.

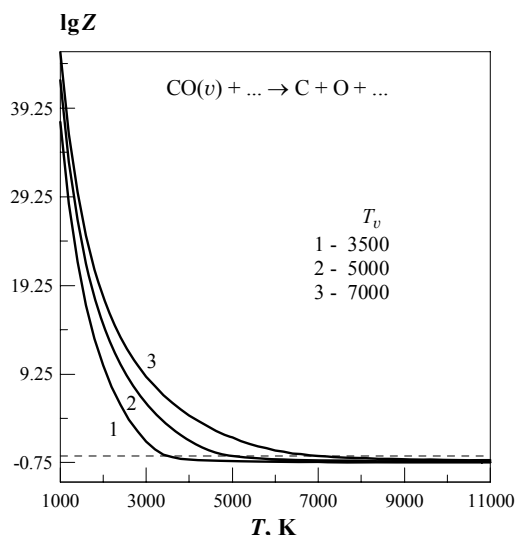


Рис.3.7.98

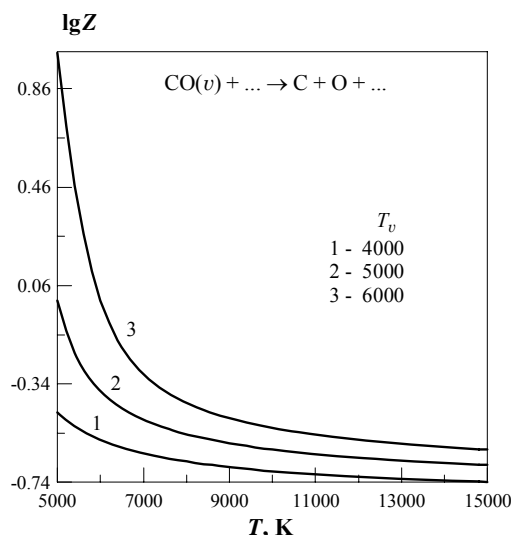


Рис.3.7.99

Для той же молекулы зададим другой рабочий диапазон аргумента $\langle 5000 \div 15000 \rangle$, для которого получаем другое ограничение колебательной температуры: $T_v > 3836$. С учетом данного ограничения сформируем новый параметрический список $\{T_v\} = 4000, 5000, 6000$ и получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$, показанное на рис.3.7.99.

Во второй конструктивной форме аргументом будет колебательная температура T_v , газовую температуру T будем считать параметром. Из приведенных условий сходимости ряда следует, что при $T_v > D_0/30 = 4290,4$ газовая температура может иметь любые значения.

Считая T_v аргументом, выберем рабочий диапазон колебательной температуры $4000 \leq T_v \leq 6500$, и так как часть значений этого диапазона $\langle 4000 \div 4290 \rangle$ меньше $D_0/30$, получаем ограничение газовой температуры $T < 59099$. Сформируем соответствующий параметрический список $\{T\} = 5000, 10000, 15000$ и получим семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$, показанное на рис.3.7.100.

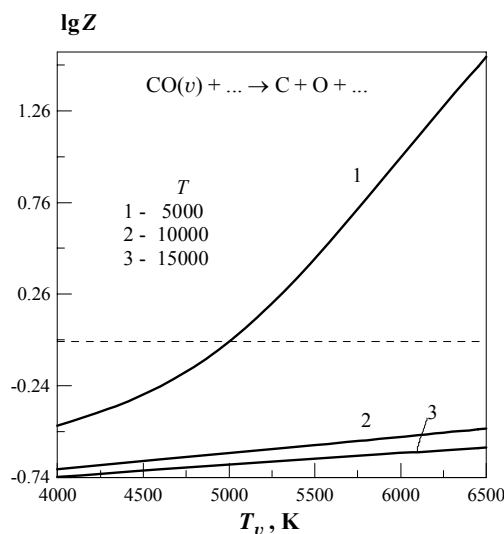


Рис.3.7.100

3.7.17 МОДЕЛЬ РАВНОВЕРОЯТНОЙ ДИССОЦИАЦИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ - МОДЕЛЬ ХАММЕРЛИНГА [33]

Допущения

1. Диссоциирующая двухатомная молекула не вращается и моделируется обрезанным гармоническим осциллятором. Диссоциация не нарушает больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.
2. При столкновении с другой частицей молекула с равной вероятностью может

диссоциировать с любого колебательного уровня, если относительная энергия столкновения вдоль линии центров достаточна для диссоциации.

3. Эффективность любых частиц М в процессе диссоциации одинакова.

Ограничения

Колебательная температура T_v не превышает температуру газа T : $T_v < T$.

3.7.17.1 ЦФ 79. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v)$

- $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...;$
- $[Z]= \text{б/р};$
- аргументы целевой функции: $T, T_v;$
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргументов: $T_v < T;$
- замечание: в модели Хаммерлинга вероятность диссоциации с любого колебательного уровня одинакова.

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v) = \frac{\theta}{D_0} \frac{1 - \exp[D_0(1/T - 1/T_v)]}{\exp[\theta(1/T_v - 1/T)] - 1} \frac{\exp(\theta/T_v) - 1}{\exp(\theta/T) - 1}.$$

Характерные величины и примеры

Рассмотрим первую конструктивную форму. Выберем для численного эксперимента молекулу $\text{CO}(v)$ и сформируем входные данные для получения семейства функций $Z(T; \{T_v\})$. Пусть аргумент T меняется в диапазоне $\langle 5000 \div 15000 \rangle$; сформируем параметрический список $\{T_v\}$ с учетом ограничения $T_v \leq T$: $\{T_v\} = 3000, 4000, 5000$. На рис.3.7.101 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\})$.

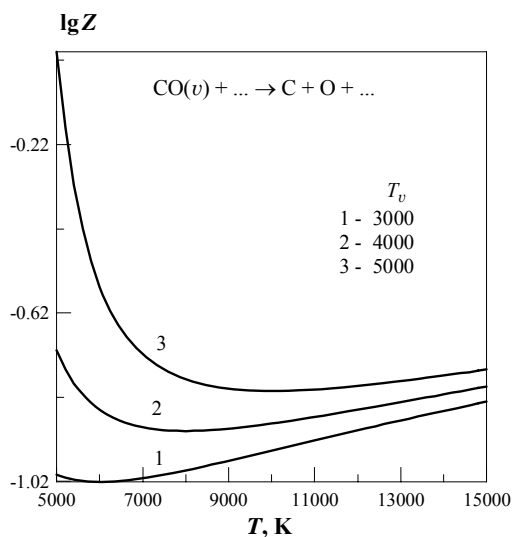


Рис.3.7.101

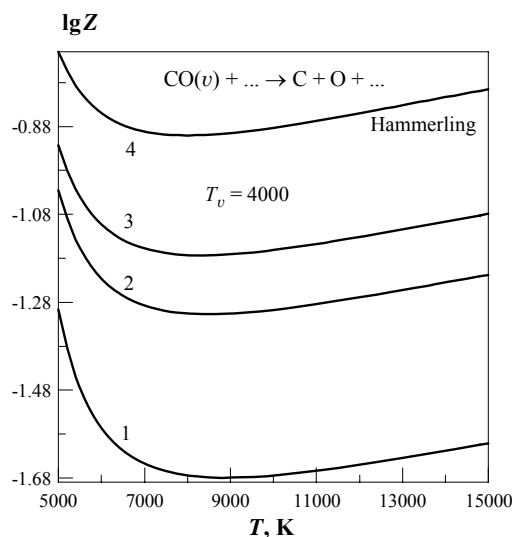


Рис.3.7.102

В комментарии к модели Мэрроуна-Тринора в [34] сказано, что при $U \rightarrow \infty$ эта модель соответствует модели Хаммерлинга. Проверим, как это происходит. В ЦФ 75 для молекулы $\text{CO}(v)$ выберем список $\{U\} = 40000, 70000, 100000$, соответственно линиям 1, 2, 3, и сравним полученные кривые с фактором неравновесности по модели Хаммерлинга, соответственно 4. Все варианты сведены в общем графическом поле на рис.3.7.102.

Покажем теперь поведение фактора неравновесности, полученного по второй конструктивной форме. Здесь аргументом является колебательная температура T_v , а

семействообразующим параметром является газовая температура, представленная параметрическим списком $\{T\}$, в котором все элементы удовлетворяют условию $T \geq T_v$.

Для той же диссоциирующей молекулы $\text{CO}(v)$ на диапазоне аргумента T_v $\langle 2500 \div 5000 \rangle$ получаем семейство $\lg Z(T_v; \{T\})$, $\{T\} = 5000, 6000, 7000$, показанное на рис.3.7.103.

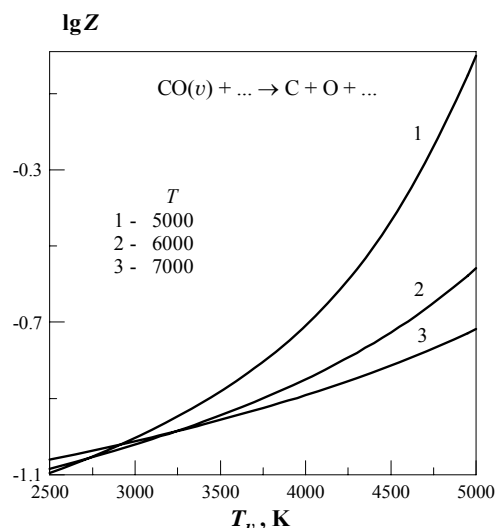


Рис.3.7.103

3.7.18 β -МОДЕЛЬ ЛОСЕВА ОБРЕЗАННОГО ГАРМОНИЧЕСКОГО ОСЦИЛЛЯТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ [35]

Допущения

1. Молекула моделируется обрезанным гармоническим осциллятором. Распределение молекул по уровням является больцмановским.
2. Эффективный колебательный уровень, соответствующий порогу диссоциации молекул, отстоит от предела диссоциации D_0 (в градусах) на величину βT .
3. Процесс диссоциации не нарушает больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.

Ограничение

Колебательная температура диссоциирующих молекул T_v не превышает поступательной температуры газа T : $T_v < T$.

3.7.18.1 ЦФ 80. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, \beta)$

- $[\text{AB}](v) + \dots \rightarrow \text{A} + \text{B} + \dots$;
- $[Z] = \bar{v}/p$;
- аргументы целевой функции: T, T_v ;
- параметр целевой функции: β ;
- ограничения аргумента:

1. $T_v \leq T$;
2. $T < T_{gr} = D_0/\beta$ при $\beta > 0$, $T < T_{gr} = D_0$ при $\beta = 0$;

- замечания:

для некоторых молекул получены экспериментальные значения эмпирического параметра β на указанных температурных диапазонах:

| | O ₂ | N ₂ | NO | I ₂ | Br ₂ |
|---------|----------------|----------------|------|----------------|-----------------|
| β | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 0 | 0 |
| T_0 | 6500 | 8000 | 5500 | 2000 | 1000 |
| T_k | 10500 | 17000 | 7500 | 4000 | 4000 |

Для других молекул можно брать величину β из диапазона $1 \leq \beta \leq 1,5$.

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v, \beta) = \frac{1 - \exp(-\theta/T)}{1 - \exp(-\theta/T_v)} \exp \left[(D_0 - \beta T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right) \right].$$

Характерные величины и примеры

Возьмем для численных экспериментов две молекулы из числа тех молекул, для которых имеются рекомендованные значения модельного параметра β и рекомендованные диапазоны аргумента T .

Начнем с первой конструктивной формы.

Сначала выберем для расчета молекулу O₂(v), для которой на температурном диапазоне <6500÷10500> рекомендовано значение параметра $\beta = 1,5$. Согласно общему ограничению температурного диапазона, здесь разрешено использование значений $T < T_{gr} = 39574$. Сформируем параметрический список колебательной температуры $\{T_v\} = 3000, 5000, 6500$, учитывая и модельное ограничение $T_v \leq T$. На рис.3.7.104 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, \beta = 1,5)$ для реакции диссоциации O₂(v) на рекомендованном температурном диапазоне.

Аналогичные операции выполняем для другой молекулы, N₂(v). На температурном диапазоне <8000÷11700> для нее рекомендовано значение параметра $\beta = 3,0$, и для температуры получаем общее ограничение $T < T_{gr} = 37747$. Учитывая модельное ограничение $T_v \leq T$, сформируем параметрический список $\{T_v\} = 5000, 6500, 8000$, и на рекомендованном температурном диапазоне получим семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, \beta = 3)$, показанное на рис.3.7.105.

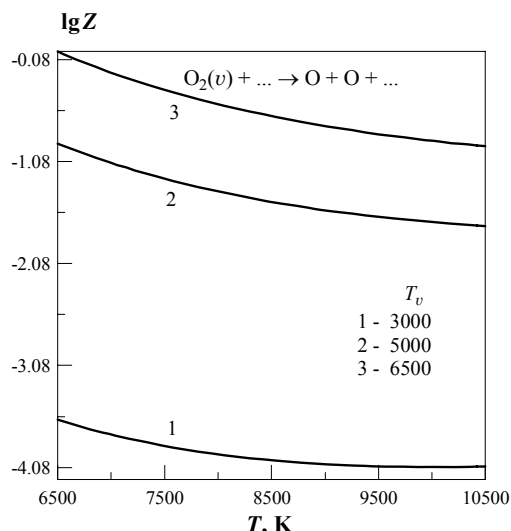


Рис.3.7.104

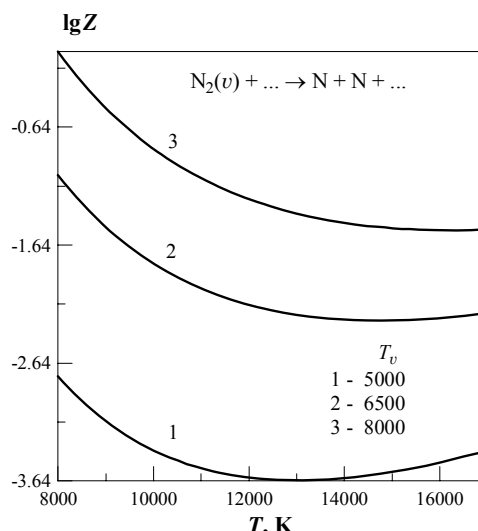


Рис.3.7.105

В реальных задачах возможны ситуации, когда температуры T и T_v не являются независимыми друг от друга величинами. Зависимость $T_v(T)$ может иметь различный характер. Мы рассмотрим здесь простой пример такой зависимости, который был дан в Справочнике (т.1) [3]: $T_v = aT$, где $a = 0,5$. Данная постановка соответствует второй конструктивной форме: $Z(T; T_v = aT, \beta = 3)$, $a \leq 1$.

Выберем температурный диапазон, отличающийся от обоих рекомендованных выше диапазонов, но оставим рекомендованные значения параметров β : для $O_2(v)$ параметр $\beta = 1,5$, для $N_2(v)$ параметр $\beta = 3,0$. На рис.3.7.106 вместе показаны две кривые $\lg Z()$, полученные для диссоциации молекул 1 - $O_2(v)$ и 2 - $N_2(v)$ на температурном диапазоне $<5000 \div 15000>$ с использованием зависимости $T_v(T) = T/2$.

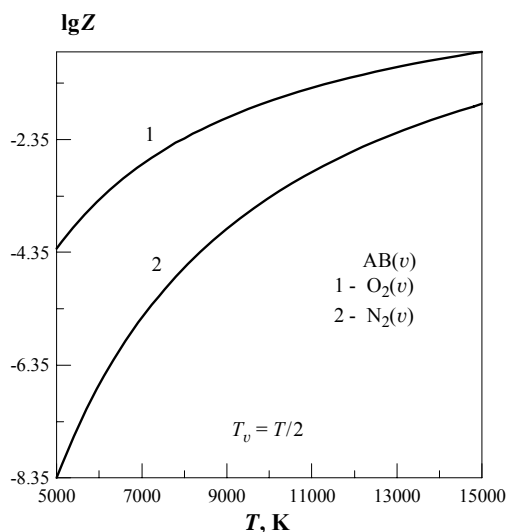


Рис.3.7.106

Вернемся к предположению, что аргументы T и T_v независимы друг от друга, и рассмотрим третью конструктивную форму, т.е. будем считать аргументом колебательную температуру T_v , а для T составим параметрический список $\{T\}$ с учетом обоих ограничений $T_v \leq T < T_{gr}$. Для диссоциации молекулы $O_2(v)$ сформируем параметрический список $\{T\} = 6500, 8000, 10000$, все элементы которого не превышают $T_{gr} = 39574$, задаем рабочий диапазон аргумента $T_v < 3000 \div 6500 >$ таким образом, чтобы все $T_v \leq \min\{T\}$, и получаем семейство $\lg Z(T_v; \{T\}, \beta = 1,5)$, представленное на рис.3.7.107.

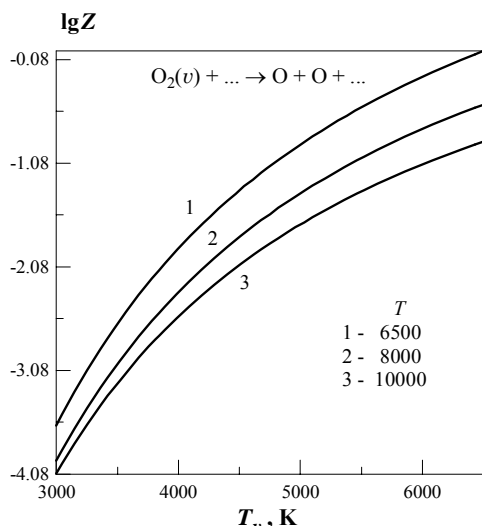


Рис.3.7.107

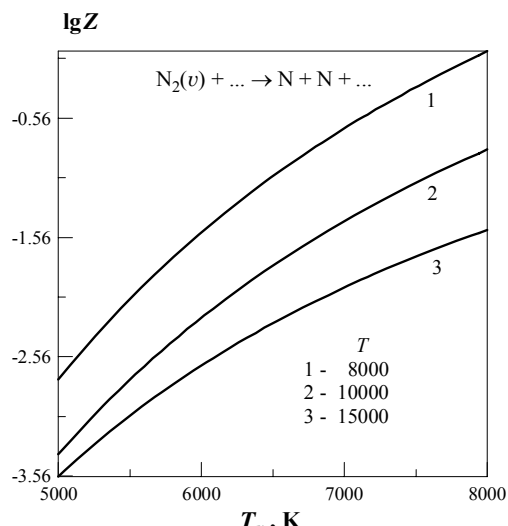


Рис.3.7.108

Для диссоциации молекулы $N_2(v)$ аналогично получаем семейство $\lg Z(T_v; \{T\}, \beta = 3)$, представленное на рис.3.7.108.

Применяя данную модель в более широких температурных диапазонах, особенно к молекулам, не попавшим в приведенный выше список, мы часто получаем немонотонное поведение фактора $Z(T; \{T_v\}, \beta)$ с ростом T при каждом фиксированном значении T_v . Возможно, некоторый практический интерес представляет выявление значений температуры $T = T_{eff}$, при которых функция Z достигает минимума. Как показывают численные эксперименты, эти значения всегда зависят от второго аргумента, T_v . Покажем это на примере диссоциации молекул $N_2(v)$ и зафиксируем точки минимума фактора Z , соответствующие элементам параметрического списка $\{T_v\}$.

Возьмем температурный диапазон $\langle 3000 \div 23000 \rangle$, более широкий, чем рекомендуемый в таблице (см. п. замечания к модели), и зададим параметрический список $\{T_v\} = \{1000, 2000, 3000\}$, с учетом ограничения $T_v \leq T$. На рис.3.7.109 мы видим, что чем меньше T_v , тем раньше наступает минимум функции $Z()$, а при $T_v < 2000$ минимум достигается даже раньше, чем начинается рекомендуемый температурный диапазон $\langle 8000 \div 17000 \rangle$: 1- $T_{eff}(1000) = 6200$; 2- $T_{eff}(2000) = 8600$; 3- $T_{eff}(3000) = 10200$.

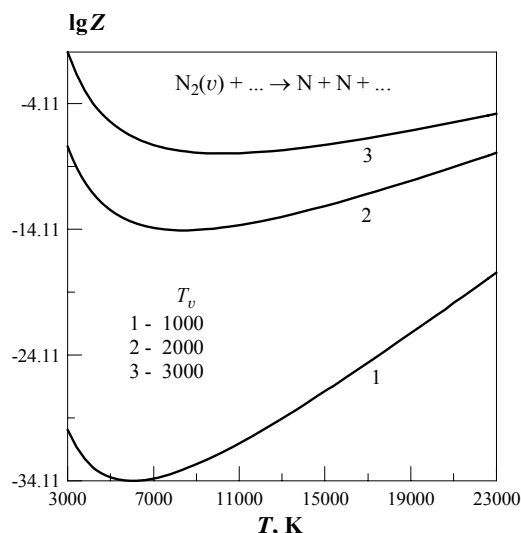


Рис.3.7.109

Зависимость $T_{eff}(T_v)$ может быть установлена посредством серии дополнительных численных экспериментов.

3.7.19 CVCV-МОДЕЛЬ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ [14]

Допущения

4. Диссоциация с определенной вероятностью происходит из любого колебательного состояния реагирующей молекулы. Реакция не нарушает больцмановского распределения молекул по колебательным уровням.
5. Энергия поступательного движения сталкивающихся частиц составляет лишь часть энергии диссоциации D_0 , а именно $(1-\alpha)D_0$, где $0 < \alpha < 1$, а остальная часть αD_0 приходится на колебательную энергию.
6. При расчете статистических сумм принимается модель обрезанного гармонического осциллятора.

Ограничения

Отношение колебательной T_v и поступательной T температур не регламентируется.

3.7.19.1 ЦФ 81. Фактор неравновесности: $Z(T, T_v, U, \alpha)$

- $[AB](v)+... \rightarrow A+B+...;$
- $[Z]= \delta/p;$
- аргументы целевой функции: $T, T_v;$
- параметры целевой функции: $U, \alpha;$
- ограничение аргумента: нет;
- замечания:

1. для диссоциации молекул $O_2(v)$ и $N_2(v)$ значение параметра α близко соответственно к 0,8 и 0,7;

2. для других молекул можно брать величину α из диапазона $(0, 1 \leq \alpha < 1)$;

3. по рекомендации авторов в отдельных реализациях целевой функции значение параметра U берется равным $D_0/5$.

Расчетные формулы

По определению, фактор неравновесности

$$Z(T, T_v, U, \alpha) = \frac{Q_i}{Q_w} \frac{Q_f \exp(-\alpha D_0 / T) + Q_{vv}}{Q_u \exp(-\alpha D_0 / T) + Q_{vs}},$$

где

$$Q_i = \frac{1 - \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-\theta / T)}, \quad Q_w = \frac{1 - \exp(-D_0 / T_v)}{1 - \exp(-\theta / T_v)},$$

$$Q_f = \frac{1 - \exp(-\alpha D_0 / F)}{1 - \exp(-\theta / F)}, \quad Q_u = \frac{1 - \exp(\alpha D_0 / U)}{1 - \exp(\theta / U)},$$

$$Q_{vv} = \frac{\exp(-\alpha D_0 / T_0) - \exp(-D_0 / T_0)}{1 - \exp(-\theta / T_0)}, \quad Q_{vs} = \frac{\exp(-\alpha D_0 / T_s) - \exp(-D_0 / T_s)}{1 - \exp(-\theta / T_s)},$$

$$F = \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1}, \quad T_0 = \left(\frac{1}{T_v} - \frac{1}{U} \right)^{-1}, \quad T_s = \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{U} \right)^{-1}.$$

Характерные величины и примеры

Рассматриваемая ЦФ принципиально отличается от ЦФ 66, хотя обе эти целевые функции описаны авторами в общем алгоритме. Причиной различия целевых функций 66 и 81 является различие информационных потребностей при расчетах, которое является следствием различия их целевых информационных объектов: если для ЦФ 66 целевым информационным объектом является полная молекулярная формула реакции, то для ЦФ 81 достаточно знать только имя диссоциирующей молекулы.

При реализации модели может возникнуть необходимость сглаживания получаемых результатов при следующих условиях: $T = T_v$, $T_v = U$, $U(T - T_v) = TT_v$.

Проведем численные эксперименты по диссоциации двух молекул – $\text{CO}(v)$ и $\text{HF}(v)$. Используя значения D_0 и θ , получаем рекомендуемые авторами величины модельного параметра $U = D_0/5$: для $\text{CO}(v)$ параметр $U = 25742,3$, для $\text{HF}(v)$ параметр $U = 13609,2$.

Начнем с первой конструктивной формы: зададим для фактора неравновесности диссоциации молекулы $\text{CO}(v)$ температурный диапазон $\langle 2000 \div 12000 \rangle$ и сформируем параметрический список $\{T_v\} = 2000, 5000, 8000$, выберем пробное значение второго модельного параметра, например $\alpha = 0,333$. На рис.3.7.110 показано семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U = 25742,3, \alpha = 0,333)$.

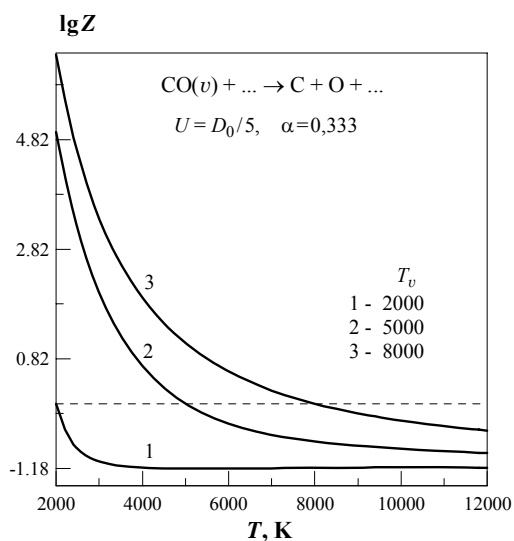


Рис.3.7.110

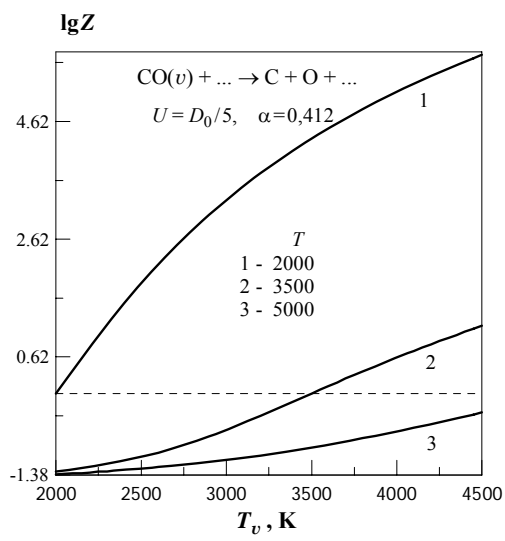


Рис.3.7.111

Перейдем ко второй конструктивной форме: теперь аргументом фактора неравновесности будет колебательная температура T_v , а газовую температуру будем считать параметром семейства $\{T\}$. Оставляем для той же молекулы $\text{CO}(v)$ авторское значение параметра $U = D_0/5 = 25742,3$ и задаем новое пробное значение второго модельного параметра $\alpha = 0,412$. На диапазоне колебательной температуры $\langle 2000 \div 4500 \rangle$ с параметрическим списком $\{T\} = 2000, 3500, 5000$ получаем семейство $\lg Z(T; \{T_v\}, U = 25742,3, \alpha = 0,412)$, показанное на рис.3.7.111.

Попробуем теперь варьировать параметр α , т.е. реализуем третью конструктивную форму. Рассмотрим диссоциацию молекулы $\text{HF}(v)$, и для нее по рекомендации авторов возьмем $U = D_0/5 = 13609,2$. Возьмем диапазон аргумента $\langle 3000 \div 8000 \rangle$ и зададим фиксированное значение колебательной температуры $T_v = 5000$. Вариацию параметра обеспечивает список $\{\alpha\} = 0,333, 0,555, 0,777$. На рис.3.7.112 показано семейство $\lg Z(T; T_v = 5000, U = 13609,2, \{\alpha\})$.

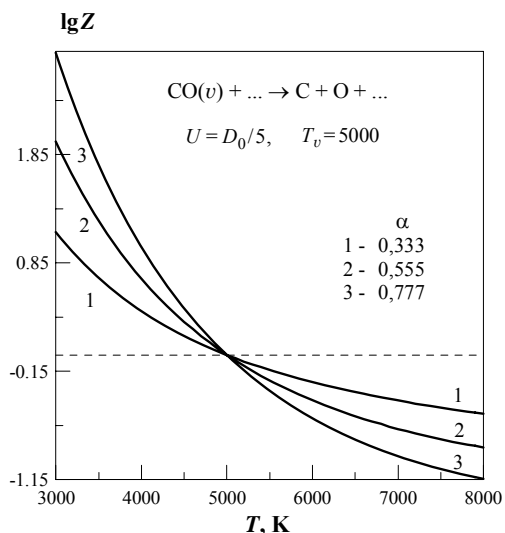


Рис.3.7.112

Попробуем варьировать одновременно оба модельных параметра U и α . Хотя авторы рекомендуют брать $U = D_0/5$, но вместе с тем они не зафиксировали U в самой записи модельных формул, т.е. по умолчанию предположили возможность его вариации. Посмотрим, как зависит целевая функция $Z()$ от составного параметра $[U, \alpha]$, т.е. реализуем четвертую конструктивную форму $Z(T; T_v, \{U, \alpha\})$. Выберем для примера молекулу $\text{CO}(v)$, температурный диапазон $\langle 3000 \div 13000 \rangle$, параметр $T_v = 3000$. Рассмотрим два варианта:

= растут оба параметра U, α : 1 – (26500,0.25), 2 – (50000,0.5), 3 – (80000,0.8), (рис.3.7.113);

= параметр U растет, α убывает: 1 – (26500,0.8), 2 – (50000,0.5), 3 – (80000,0.25), (рис.3.7.114).

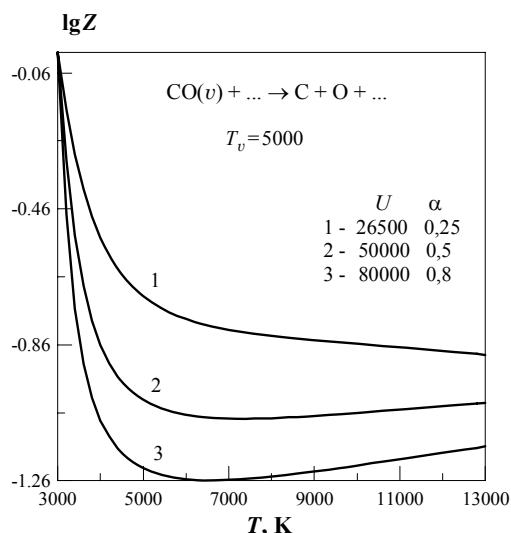


Рис.3.7.113

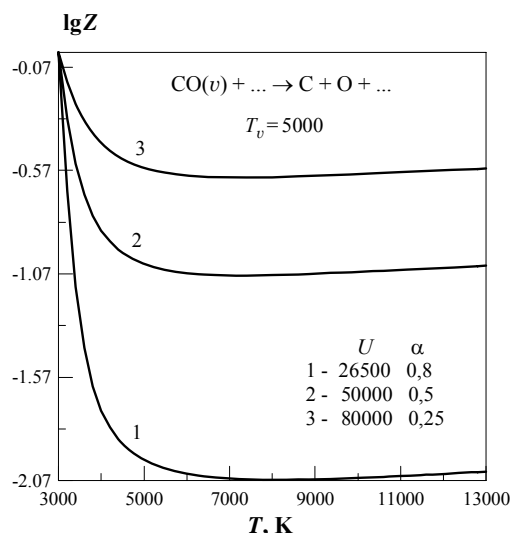


Рис.3.7.14

При наличии каких-либо результатов физического эксперимента или точных расчетов имеется возможность манипулирования сразу двумя параметрами U и α для того, чтобы подобрать их подходящие значения и использовать данную целевую функцию в прикладных расчетах.

Литература

1. Park C. Two-Temperature Interpretation of Dissociation Rate Data for N₂ and O₂. AIAA-Paper N88-0458. 1988
2. Сергиевская А.Л. Информационно-математическое моделирование в естественнонаучных исследованиях. Дисс. ... докт. техн. наук. М.: МГУ. 1998, 240с.].
3. Справочник «Физико-химические процессы в газовой динамике» под ред. Г.Г. Черного и С.А. Лосева, том 1 «Динамика физико-химических процессов в газе и плазме». М., Научный мир, 2007, 399 с.
4. Vigin A.A.//Chem.Phys.Letters.1995.№248.P.546
5. Смехов Г.Д., Лосев С.А. О роли колебательно-вращательного возбуждения в процессе диссоциации двухатомных молекул. Теоретическая и экспериментальная химия. 1979. Т.15. N 5. с.492-497.
6. Смехов Г.Д. Применение адиабатического принципа для вычисления константы скорости диссоциации двухатомных молекул. В сб.: Неравновесные течения газа и оптимальные формы тел в гиперзвуковом потоке. Под ред. Г.Г. Черного, В.А. Левина. М.: Изд-во Моск.ун-та. 1982. с.30-38.
7. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В. Константа скорости диссоциации двухатомных молекул в адиабатической модели. Химическая физика. 1992. Т.11. N 9. с.1171-1179.
8. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В. Диссоциация двухатомных молекул при экстремально высоких температурах. Химическая физика. 1993. Т.12. N 3. с.337-339.
9. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Процессы неравновесной диссоциации и молекулярные лазеры. ЖЭТФ. Т.61. Вып.2(8). с.562. 1971.
10. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука. 1980.
11. Гордиец Б.Ф., А.Л.Сергиевская А.Л. Модель неравновесной диссоциации двухатомных молекул с граничного колебательного уровня ангармонического осциллятора. реализация в системе АВОГАДРО. Хим. физика. 1997, Т.16, №1 с.11-24.
12. Кузнецов Н.М., Сергиевская А. Л. Граница быстрого VV-обмена и константа скорости диссоциации двухатомных молекул в произвольных газовых средах. Хим.физика. 1994. Т.13 №4. С.15-24.]
13. Кузнецов Н.М.//Докл. АН СССР. Сер. «Химия». 1972. Т.202. № 6. С.1367; 1977. Т.237. № 5. С.1118; Теор. и эксп. химия. 1978. Т.14. № 3. С.331.
14. Knab O., Fruhauf H.-H., Jonas S. Multiple Temperature Descriptions of Reaction Rate Constants with Regard to Consistent Chemical-Vibrational Coupling. AIAA-Paper N 92-2947. 1992.
15. Bose D., Candler G.V.//J. Thermophys. Heat Transfer. 1996. Vol.10. №1.
16. Николаев Ю.А. Физика горения и взрыва. 1994, т.20, №1, стр.66-72.
17. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Изд-во Наука, 1984.
18. Park. C.//J. Thermophys. Heat Transfer. 1988. Vol.2. №1.P.8.
19. Park. C.//J. Thermophys. Heat Transfer. 1989. Vol.3. №3.P.233.
20. Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. Wiley. N.Y. 1990.
21. Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Лосев С.А. Опыт информационно-математического моделирования в физико-химической кинетике. Изд-во Моск. ун-та. 1995. 311 с.
22. Мачерет С.О., Русанов В.Д., Фридман А.А., Элькин А.А.//Докл.АН СССР 1989.Т.305.№1.С.137.
23. Мачерет С.О., Фридман А.А., Элькин А.А.//Химическая физика. 1990. Т.9.№2.С.174.
24. Мачерет С.О., Фридман А.А., Элькин А.А.//Плазмохимия-89. ч.1 // под ред.Л.С.Поллака. М.: Изд-во ИХС АН СССР.1989.С.163-180.

25. Васильев Г.К., Макаров Е.Ф., Тальрозе В.Л.//Химия плазмы. М.: Энергоиздат. 1982. Вып.9. С.3–80.
26. Macheret S.O., Fridman A.A., Adamovich I.V., Rich J.W., Treanor C.E.// AIAA-Paper N94-1984. 1994.
27. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Русанов В.Д., Фридман А.А., Мачерет С.О.//Доклады РАН. 1996. Т.346. № 2. С.192.
28. Adamovich I.V., Macheret S.O., Rich J.W., Treanor C.E., Fridman A.A. In: Molecular Physics and Hypersonic Flows. Ed by M. Capitelli. Kluwer Acad. Publ. 1996. P.85.
29. Marrone P.V., Treanor C.E. Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels. Phys.of Fluids. V.6. N9. p.1215. 1963.
30. Jaffe R.L. Rate Constant for Chemical Reactions in High Temperature Nonequilibrium Air. In: Thermophys. Aspects of Re-Entry Flows. N.Y. 1986. p.123-151.
31. Olynic D.R., Hassan H.A. A New Two-Temperature Dissociation Model for Reacting Flows. AIAA-Paper N92-2943, 1992.
32. Hinshelwood C.N. The Kinetics of Chemical Change. Clarendon Press, Oxford, 1942.
33. Hammerling P., Teare J.D., Kivel B. Theory of Radition from Luminous Shock Waves in Nitrogen. Phys.of Fluids. V.2. N 4. 1959. p.422-426.
34. Э.А.Ковач,С.А.Лосев,А.Л.Сергиевская//Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах. Химическая Физика.1995.Том 14.№9.С.44-76.
35. Лосев С.А., Генералов Н.А.. К исследованию явлений возбуждения колебаний и распада молекул кислорода при высоких температурах. ДАН СССР. 1961. Т.141. N5. с.69.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2010 г.