

УДК 541.124.13+541.127+533.72 533.70

А. А. Горшков  
А. И. ОсиповО КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
В ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ,  
ПОМЕЩЕННОЙ  
В НЕМАКСВЕЛЛОВСКИЙ ТЕРМОСТАТ  
ЛЕГКОГО ГАЗА

Показано, что в реагирующей однокомпонентной системе, помещенной в термостат легкого газа, сравнительно небольшое искажение в «хвосте» максвелловского распределения частиц термостата может привести к заметному изменению скорости реакции. Найдена функция распределения по скоростям в реагирующей компоненте и получены конкретные выражения для скоростей химических реакций в немаксвелловском термостате. В качестве примера рассмотрена реакция  $\text{HI} + \text{HI} = \text{I}_2 + \text{H}_2$  в атмосфере He.

В работе Е. В. Ступоченко [1] показано, что в релеевском газе с немаксвелловским термостатом устанавливается максвелловское распределение с температурой, отличной от газокинетической температуры термостата, определяемой через среднюю энергию поступательного движения. Обнаруженное в [1] явление отрыва температуры  $R$ -газа от газокинетической температуры термостата сказывается и на процессах, протекающих в релеевском газе. В частности, в реагирующей однокомпонентной системе тяжелых частиц, помещенной в термостат легкого газа, искажение максвелловского распределения инертного термостата изменяет скорость реакции в тяжелой компоненте. Оценке этого эффекта и посвящена настоящая работа.

Кинетическое уравнение, описывающее эволюцию функции распределения по скорости  $f(c, t)$  бесструктурных тяжелых реагирующих частиц в однородном случае, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & \int (f' f'_1 - f f_1) k d k d c_1 - \int f' f'_1 \sigma(g) k d k d c_1 + \\ & + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial c} \left( \beta c^2 \frac{\partial f}{\partial c} + \alpha c^3 f \right). \end{aligned} \quad (1)$$

В (1) первые два члена описывают упругие столкновения частиц и столкновения тяжелых частиц, сопровождающиеся химической реакцией с эффективным сечением  $\sigma(g)$ , где  $g = |c_1 - c|$ . Рассматривается только начальная стадия реакции, поэтому процессы с участием продуктов реакции не учитываются. Последний член в (1) описывает упругие столкновения тяжелых частиц с молекулами термостата ( $c^2 = c_x^2 + c_y^2 + c_z^2$ ). Коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  для произвольной функции распределения легких частиц вычислены в [1]:

$$\begin{aligned} \alpha = & -\frac{8\pi}{3} \frac{1}{M} \int \frac{\partial F(g)}{\partial g} g^4 \sin^2 \frac{\chi}{2} b d b d e d g, \\ \beta = & \frac{8\pi}{3} \left( \frac{m}{M} \right)^2 \int F(g) g^5 \sin^2 \frac{\chi}{2} b d b d e d g, \end{aligned}$$

где  $F(g)$  — функция распределения частиц термостата,  $\chi$  — угол отклонения вектора  $g$  в результате соударения легкой и тяжелой частицы,  $b$  — прицельный параметр,  $m$  и  $M$  — молекулярные массы легкой и тяжелой компонент соответственно ( $M \gg m$ ),  $\varepsilon$  — азимутальный угол.

Для решения уравнения (1) используется обобщенный метод Энскова — Чепмена, развитый в [2] (см. также [3]) и примененный в [4] для определения функции распределения и скорости химической реакции в легком газе, помещенном в максвелловский термостат тяжелых частиц. В этом методе функция  $f(c, t)$  представляется в виде

$$f = f^{(0)} (1 + \Phi_1 + \Phi_e + \dots), \quad (2)$$

где  $f^{(0)}$  — распределение Максвелла, в котором в качестве температуры  $\Theta$  и плотности  $n$  фигурируют значения, вычисленные из (1) в нулевом приближении, а  $\Phi_i$  — поправки к функции распределения, которые могут быть конечными в области далеких энергий  $\varepsilon$  (удовлетворяющих неравенству  $e \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) \ll 1$ ).

Разложение в (2) ведется по малым параметрам: безразмерной скорости реакции и безразмерной скорости обмена энергией между легкой и тяжелой компонентами.

Если в выражении (2) рассмотреть только два первых члена, разложить  $\Phi_1(c)$  в ряд по полиномам Сонина  $S_{1/2}^{(n)}\left(\frac{M}{2k\Theta} c^2\right)$  и ограничиться первым не исчезающим членом, то для модели твердых сфер диаметра  $d$  получим

$$\Phi_1 = a_2 S_{1/2}^{(2)}\left(\frac{M}{2k\Theta} c^2\right),$$

$$a_2 = -\left(\frac{1}{64} \left(15K_3 - 5K_5 + \frac{1}{4}K_7\right) / 4 + \frac{15}{2} \left(\frac{M}{k\Theta}\right)^{1/2} \frac{\alpha}{nd^2} + \left(\frac{945}{1024}K_3 - \frac{175}{512}K_5 + \frac{295}{16 \cdot 1024}K_7 - \frac{5}{2048}K_9 + \frac{1}{16 \cdot 1024}K_{11}\right)\right),$$

где  $\Theta$  определяется уравнением

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} d^2 n \Theta \left(\frac{k\Theta}{M}\right)^{1/2} K_3 + 2\Theta \left(\frac{M\beta}{k\Theta} - \alpha\right) - \frac{\sqrt{\pi}}{24} \frac{d^2 n}{k} M \left(\frac{k\Theta}{M}\right)^{3/2} (6K_3 + K_5),$$

$$aK_{2n+1} = \left(\frac{m}{k\Theta}\right)^{n+1} \int e^{-mg^2/4k\Theta} g^{2n+1} \sigma(g) dg.$$

Вычисление  $a_2$  аналогично проведенному в [4].

В стационарном случае имеем

$$\Theta = T^* + \frac{\sqrt{\pi}}{8\alpha} d^2 n \left(\frac{k}{M}\right)^{1/2} \left(K_3 - \frac{1}{6}K_5\right) \Theta^{3/2}, \quad (3)$$

$$T^* = \frac{\beta M}{k\alpha} = \frac{m}{k} \frac{\int_0^\infty F(g) g^5 \int_0^\infty \sin^2 \frac{\chi(g, b)}{2} b db dg}{\int_0^\infty \frac{\partial F(g)}{\partial g} g^4 \int_0^\infty \sin^2 \frac{\chi(g, b)}{2} b db dg} \quad (4)$$

В отсутствие химической реакции ( $\sigma=0$ )  $\Theta=T^*$ , что совпадает с результатом, полученным в [1]. Поскольку  $(K_3-1/6K_5) \leq 0$ , то в процессе реакции ( $\sigma \neq 0$ )  $\Theta < T^*$ .

Заметим, что  $a_2=0$  при  $\sigma=0$ , так как в рассматриваемом фокер-плановском приближении, как показано в [1], в процессе релаксации сохраняется форма максвелловского распределения.

Вычисление  $a_2$  для сечения

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \varepsilon^* \\ 1, & \varepsilon \geq \varepsilon^* \end{cases} \quad \left( \varepsilon = \frac{Mg^2}{4} \right) \quad (5)$$

показывает, что  $a_2 \sim 10^{-2}$  для  $\chi_0 = \varepsilon^*/k\Theta = 1 \div 10$ . Для указанного сечения выражение  $15K_3 - 5K_5 + 1/4K_7$  меняет знак при  $\chi_0 \approx 2,17$  и  $a_2 < 0$  в области  $\chi_0 > 2,17$ .

Для скорости химической реакции с учетом первого приближения к функции распределения получаем [4]

$$v = - \frac{dn}{dt} = v^{(0)} \left( 1 + a_2 \frac{15K_3 - 5K_5 + 1/4K_7}{16K_3} \right), \quad (6)$$

где  $v^{(0)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} n^2 d^2 \left( \frac{k\theta}{M} \right)^{1/2} K_3$  — скорость химической реакции в нулевом приближении.

Из (6) видно, что поправка к скорости реакции в отличие от [4] всегда отрицательна, причем для сечения (5)  $v^{(1)} \sim 10^{-2} v^{(0)}$  при  $\chi = 1 \div 10$ .

Скорость химической реакции  $v$  зависит от единственного параметра  $\theta$ , который можно варьировать, изменяя характеристики термостата. Для максвелловского термостата  $T^*$  совпадает с температурой  $T = mc_1^2/3k$ , где  $\bar{c}_1^2$  — средняя квадратичная скорость частиц термостата. В этом случае повышение  $T^*$  равносильно повышению температуры термостата. Для произвольного распределения скоростей частиц термостата в случае модели твердых сфер [1]

$$T^* = \frac{m}{4k} \frac{\bar{c}_1^3}{c_1} \neq \frac{mc_1^2}{3k} = T. \quad (7)$$

Поскольку скорость реакции (6) сильно зависит от  $T^*$ , то сравнительно небольшим возмущением функции распределения термостата в области далеких энергий можно оторвать  $T^*$  от  $T$  и тем самым заметно изменить скорость реакции, не меняя существенным образом энергию термостата.

Оценим этот эффект в нулевом приближении для скорости химической реакции. Сечение реакции выберем в виде

$$\sigma = \begin{cases} 0, & \varepsilon < \varepsilon^* \\ 1 - \varepsilon^*/\varepsilon, & \varepsilon \geq \varepsilon^* \end{cases}$$

Пусть  $T^* > T$ , тогда  $\theta > \vartheta$ , где  $\vartheta$  определяется соотношением (3) с подстановкой  $T$  вместо  $T^*$ . Рассмотрим возмущение функции распределе-

ния, приводящее к малому отрыву  $\theta$  от  $\vartheta$ , т. е. предположим, что  $\theta = \vartheta(1 + \gamma)$ , где  $\gamma \ll 1$ . В этом случае с учетом равенства  $K_3 = 8e^{-\chi_0}$  получим

$$v(\theta)/v(\vartheta) = e^{\chi_0 \gamma}.$$

При достаточно низкой температуре  $\chi_0 \gg 1$ , поэтому можно так подобрать возмущение, что  $e^{\chi_0 \gamma} \gg 1$ .

Предположить, что распределение частиц термостата  $F(g)$  можно аппроксимировать двумя максвелловскими функциями с температурами  $T$  и  $T_1$ , причем второй член играет роль возмущения

$$F(g) = (1-x) \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mg^2/kT} + x \left( \frac{m}{2\pi kT_1} \right)^{3/2} e^{-mg^2/2kT_1}. \quad (8)$$

Из (4) для  $T^*$  получим

$$T^* = \frac{(1-x)T^{3/2} + xT_1^{3/2}}{(1-x)T^{1/2} + xT_1^{1/2}}.$$

Поскольку возмущающая роль второго члена в (8) считается малой, т. е.  $(1-x)T \gg xT_1$ , то можно написать

$$T^* = T \left[ 1 + x \left( \frac{T_1}{T} \right)^{3/2} \right].$$

При оценке реальных эффектов, которые могут наблюдаться в немаксвелловском термостате, следует иметь в виду, что в неравновесных условиях скорость реакции зависит кроме поступательной температуры релаксирующих компонент еще и от средней энергии, сосредоточенной на внутренних степенях свободы. В [5, 6] показано, что в системе гармонических осцилляторов в немаксвелловском термостате устанавливается больцмановское распределение по колебательным степеням свободы, т. е. можно говорить о колебательной температуре. По-видимому, для определенных молекулярных моделей в немаксвелловском термостате можно ввести также представление и о вращательной температуре. Если предположить, что вращательная и колебательная температуры не превосходят поступательную  $T^*$ , то при сравнительно малых возмущениях термостата при комнатных температурах можно добиться увеличения скоростей реакций с энергией активации в несколько десятков ккал/моль на два-три порядка. Так, например,  $e^{\gamma \chi_0} \sim 150$  для реакции  $\text{HI} + \text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$  в атмосфере He при  $T_1 = 5T$ ,  $x \sim 10^{-2}$ ,  $T = 500$  К и  $\epsilon_0/kT \approx 44$ .

Проведенное рассмотрение ограничено случаем твердых сфер; это несколько завывает обнаруженный эффект. Действительно, для обратнотемпературной зависимости потенциала взаимодействия молекул термостата с тяжелыми молекулами  $u = a/r^n$

$$\chi(b, g) = \pi - 2 \int_0^{y_0} \frac{dy}{\sqrt{1 - y^2 - \frac{2a}{m} \frac{1}{b^n g^2} y^n}},$$

$$1 - y_0^2 + \frac{2a}{m} \frac{1}{b^n g^2} y_0^n = 0, \quad y = \frac{b}{r}.$$

Поскольку  $\chi$  зависит от  $b$  и  $g$  в комбинации  $b^n g^2$ , то можно найти явную зависимость от  $g$  интеграла

$$\int_0^{\infty} \sin^2 \frac{\chi(b^ng^2)}{2} bdb = g^{-4/n} \int_0^{\infty} \sin^2 \frac{\chi(z)}{2} zdz,$$

не вычисляя его в аналитическом виде. В этом случае

$$kT^* = -m \frac{\int_0^{\infty} F(g) g^{5-4/n} dg}{\int_0^{\infty} \frac{\partial F(g)}{\partial g} g^{4-4/n} dg}.$$

После интегрирования знаменателя по частям ( $n > 1$ ) получаем

$$kT^* = \frac{m}{4} \frac{n}{n-1} \frac{\bar{c}_1^{3-4/n}}{\bar{c}_1^{1-4/n}}. \quad (9)$$

Выражение (9) переходит в (7) при  $n = \infty$  (твердые сферы). Из формулы (9) видно также, что для максвелловских ( $n = 4$ ) молекул  $kT^* = 1/3m\bar{c}_1^2$ , т. е.  $T^*$  совпадает с газокинетической температурой термостата. Отметим, что для большинства реальных газов  $n$  лежит в интервале от 9 до 15.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ступоченко Е. В. — «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астр.», 1974, № 2, 246.
2. Ступоченко Е. В. Автореф. на соиск. учен. степени доктора физ.-матем. наук. М., 1951 (МГУ).
3. Ступоченко Е. В., Осипов А. И. — «Теор. и exper. химия», 1976, 3, № 1, 76.
4. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. — «Теор. и exper. химия», 1970, 6, № 6, 753.
5. Осипов А. И., Ступоченко Е. В. — «Прикладная механика и техническая физика», 1963, № 3, 41.
6. Осипов А. И., Хмелевский А. Н., Хохлов Р. В. — «Вестн. Моск. ун-та. Физ., астр.», 1974, № 1, 126.

Поступила в редакцию  
20.5 1977 г.  
Кафедра  
молекулярной физики