

УДК 533.92

ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ДВУХАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТРЕХЧАСТИЧНОЙ АССОЦИАЦИИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР ОТ 500 ДО 5000 К

Ли Хунда¹, А. С. Аверюшкин², С. А. Гарелина³,
Р. А. Захарян⁴, М. А. Казарян²

На основе анализа аппроксимационных зависимостей от энергии диссоциации для констант скоростей термической диссоциации двухатомных соединений и трехчастичной ассоциации, построенных по методу наименьших квадратов, было получено аналитическое выражение для их оценки. Показано, что расчетная и аппроксимационная зависимости опубликованных данных практически совпадают друг с другом. Максимальное расхождение зависимостей не превышает 2% для диапазона температур от 500 до 5000 К.

Ключевые слова: вычислительный эксперимент, константа скорости, трехчастичная ассоциация, термическая диссоциация, плазма, химические реакции.

Состояние вопроса. Важной составляющей в кинетике химических превращений в плазме и в газовой фазе являются термическая диссоциация двухатомных молекул и трехчастичная ассоциация. Построению моделей этих процессов посвящено большое количество теоретических работ, как правило, обобщающих результаты экспериментальных наблюдений. К сожалению, для большого числа реакций не существует достаточно точных и надежных данных для расчета некоторых констант кинетики двухатомных молекул в плазме [1].

¹ Шеньянский политехнический университет, ул. Нанпинь, Средний проспект 6, район Хунань, г. Шеньян, Китай.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

³ ФГБОУ ВПО «Академия гражданской защиты МЧС России», 141435, Химки, Новогорск, АГЗ МЧС; e-mail: rolru@mail.ru.

⁴ Тарусский филиал института общей физики (ИОФ РАН), 249100 Россия, Тарусса, ул. Энгельса, д. 6.

В работе предпринята попытка оценки констант скоростей термической диссоциации двухатомных соединений и трехчастичной ассоциации в интервале температур от 500 до 5000 К.

На основании анализа данных по константам равновесия 150-ти двухатомных соединений в диапазоне температур от 500 до 5000 К [2–6], обобщенных в [7], было высказано предположение о важной роли полярности “ p ” в процессах трехчастичной ассоциации и термической диссоциации.

Результаты двухфакторного дисперсионного анализа показали, что статистически значимо на константу равновесия K , наряду с таким фактором как энергия диссоциации E и температура T , влияет полярность “ p ”.

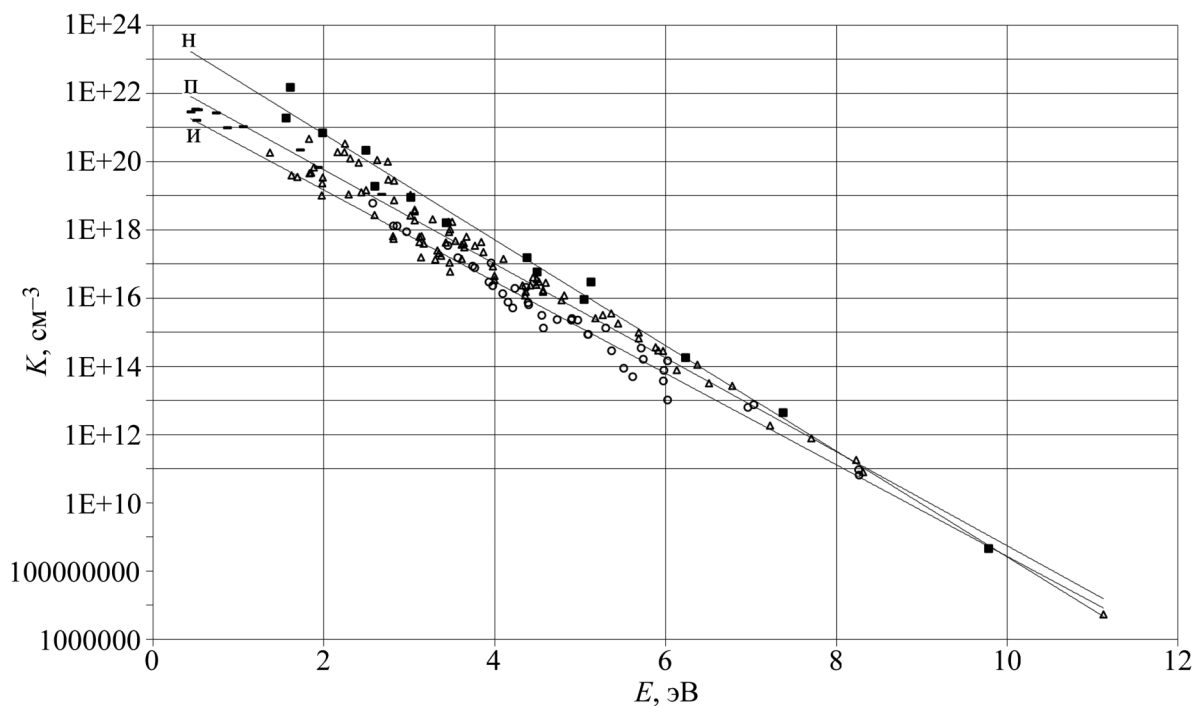


Рис. 1: Зависимости $K = f(E)$ для $T = 3000$ К: ■ – неполярные, Δ – полярные, ○ – ионные соединения.

Теоретические оценки. Построенные для 150 двухатомных соединений по методу наименьших квадратов аппроксимационные зависимости $K = f(E)$ расслаиваются на 3 группы: неполярные (н), полярные (п) и ионные (и) соединения (рис. 1). На основе их анализа было получено эмпирическое аналитическое выражение для параметра A ,

однозначно определяющее K в интервале от 500 до 5000 К для всех типов соединений:

$$A = E + 14 \cdot 10^{-5} T p^{0.3} \left(1 - \frac{0.162E}{0.01p + 1} \right). \quad (1)$$

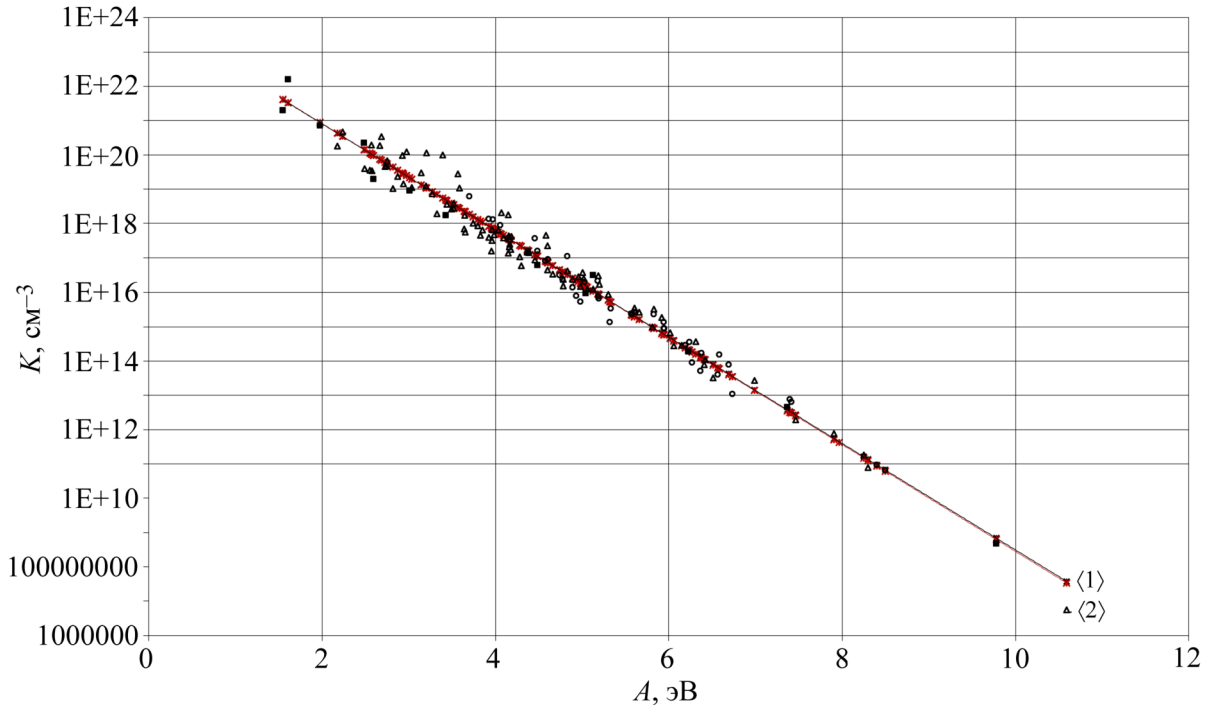


Рис. 2: $\langle 1 \rangle$ – аппроксимационная зависимость $K = f(A)$ для температуры $T = 3000$ К; $\langle 2 \rangle$ – кривая K от A для температуры $T = 3000$ К, рассчитанная по (2).

На рис. 2 приведены те же данные для $T = 3000$ К для 150-ти двухатомных соединений по K в зависимости от A и построена аппроксимационная зависимость $K = f(A)$ $\langle 1 \rangle$. Из рис. 2 видно, что разброс этих данных друг относительно друга сильно уменьшился.

Получено аналитическое выражение для константы равновесия $K = f(A)$ ($\langle 2 \rangle$ на рис. 2), хорошо описывающее аппроксимационные зависимости $K = f(A)$ $\langle 1 \rangle$, в заданном интервале температур:

$$K(A, T, p) = 0.95 \cdot 10^{20} e^{(15T-0.06)} e^{-\frac{A}{T} e^{(-3 \cdot 10^{-5} T + 9.37)}}. \quad (2)$$

Расхождение $\langle 1 \rangle$ и $\langle 2 \rangle$ не превышают 7% для диапазона температур от 500 до 5000 К, относительная погрешность определения K для 70% количества рассматриваемых молекул составила менее 30%.

На основе аппроксимации опубликованных в [2–6] и обобщенных в [7] данных было получено аналитическое выражение, позволяющее рассчитывать константы скоростей трехчастичной ассоциации в диапазоне температур от 500 до 5000 К:

$$k_a = 10^{-33} \frac{1}{T} (5800 - 636 \ln T) A^{Ln(0.19T^{0.313})}. \quad (3)$$

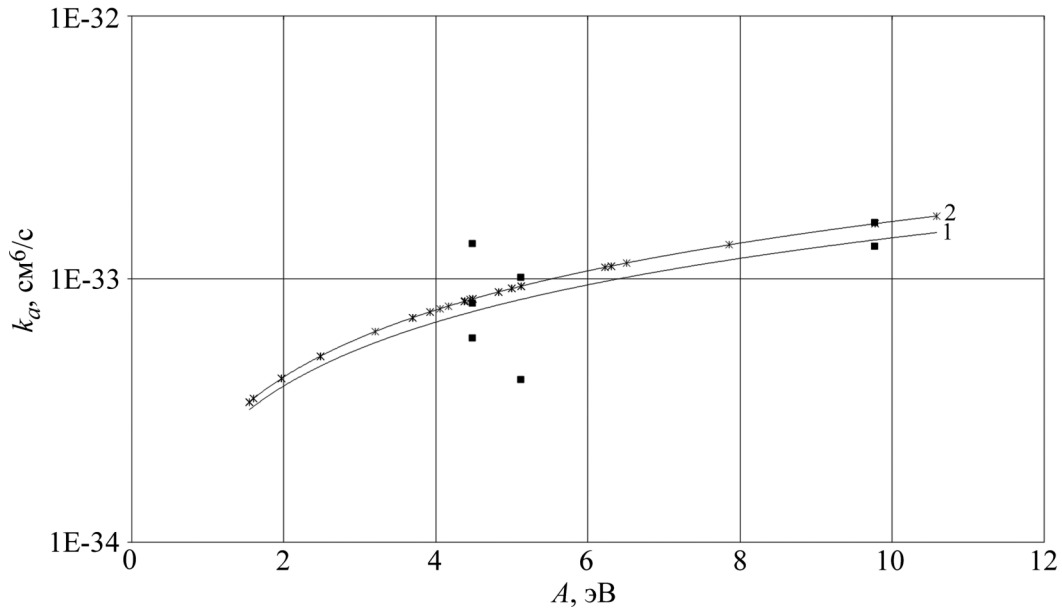


Рис. 3: Зависимости $k_a = f(A)$ для $T = 3000$ К: \blacksquare – справочные данные, 1 – аппроксимационная зависимость, 2, * – расчет по (3).

На рис. 3 видно, что рассчитанная по формуле (3) зависимость $\langle 2 \rangle$ и аппроксимационная зависимость $\langle 1 \rangle$ данных $k_a = f(A)$ практически совпадают друг с другом. Максимальное расхождение зависимостей $\langle 1 \rangle$ и $\langle 2 \rangle$ не превышает 2% для диапазона температур от 500 до 5000 К.

На основании взаимосвязи $k_d = Kk_a$ проведено сравнение (рис. 4) аппроксимационной зависимости опубликованных в [2–6] и обобщенных в [7] данных по константам термической диссоциации $\langle 1 \rangle$ и зависимости $\langle 2 \rangle$, рассчитанной по полученным аналитическим формулам (2) и (3).

На рис. 4 видно, что расчетная зависимость $\langle 2 \rangle$ и аппроксимационная зависимость $\langle 1 \rangle$ практически совпадают друг с другом (максимальное расхождение зависимостей $\langle 1 \rangle$ и $\langle 2 \rangle$ не превышает 10% для диапазона температур от 500 до 5000 К), что позволило сделать вывод о возможности использования полученных формул для проведения инженерных расчетов.

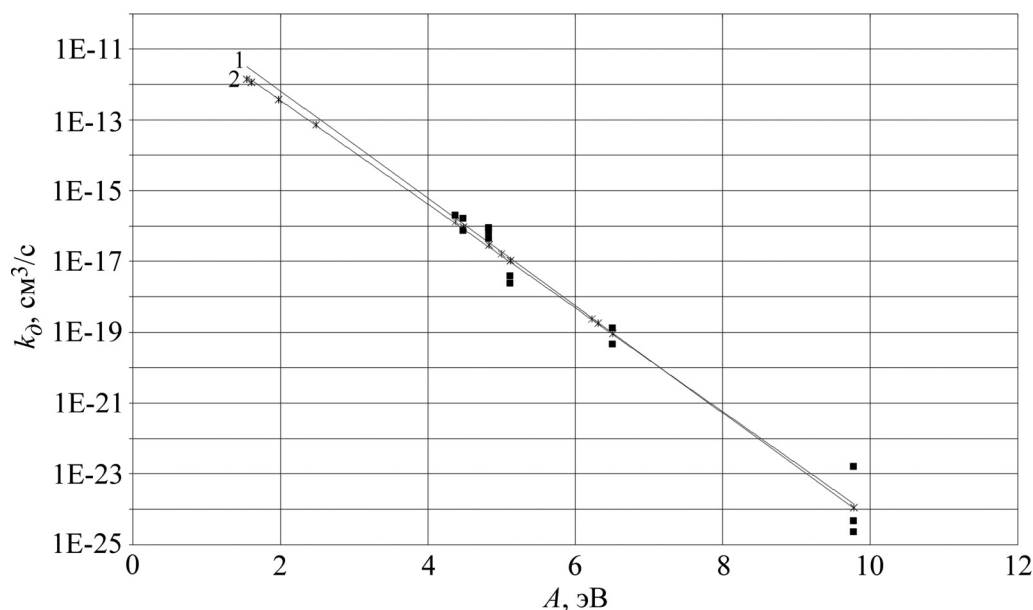


Рис. 4: Зависимости $k_d = f(A)$ для $T = 3000$ K: ■ – справочные данные, * – расчет по (2) и (3).

Заключение. Результаты исследования показывают влияние полярности двухатомных соединений, наряду с энергией диссоциации и температурой, на значение константы равновесия. Получены в аналитическом виде константы скоростей термической диссоциации и трехчастичной ассоциации 150-ти двухатомных соединений. Результаты важны для химической кинетики плазмы и открывают принципиально новые возможности в численных исследованиях химически реагирующих газовых смесей и плазмы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. А. Булычев, С. А. Гарелина, М. А. Казарян и др., “К вопросу расчета некоторых констант кинетики двухатомных молекул в плазме”. Тезисы докладов Всероссийского семинара “Физические и технические аспекты объемного источника нейтронов для материаловедческих, технологических исследований и решения задач ядерной энергетики”. Россия, Звенигород, 15–19 июня, 2014 г., (Троицк, ТРИНИТИ, 2014), с. 115–116.
- [2] В. Н. Кондратьев, *Константы скорости газофазных реакций* (М., Наука, 1970).
- [3] Б. В. Некрасов, *Курс общей химии* (М., Госхимиздат, 1962).

- [4] *Химия*: Справочное издание, В. Шретер К., Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак: Пер. с нем. (М., Химия, 1989).
- [5] В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман и др., *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*. Справочное издание в 4х томах (М., Наука, 1978–1982).
- [6] С. С. Бацанов, *Электроотрицательность элементов и химическая связь* (Изд. Сибирское отделение АН СССР, Новосибирск, 1962).
- [7] С. А. Гарелина, И. И. Климовский, *Альтернативная энергетика и экология*, № 5 (49), 73 (2007).

Поступила в редакцию 10 апреля 2018 г.