

УДК541.127+539.196+533.6.011

**КАТАЛОГ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ****4. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В УРОВНЕВОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ****Э.А. Ковач, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Н.А. Храпак***НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова***Аннотация**

Объектом исследований в этой статье является выявление и оценка свойств моделей целевых функций физико-химических процессов диссоциации и обменных реакций, в которых участвуют колебательно-возбужденные молекулы в уровневом описании. В процессе тестирования моделей и проводимых вычислительных экспериментов получены некоторые априори неизвестные свойства моделей и связи между целевыми функциями различных моделей, что позволило существенно упростить условия применения этих моделей. Представлены 12 целевых функций уровневых моделей химических реакций.

**Ключевые слова:** уровневое описание среды, процессы диссоциации, обменные процессы, модели физико-химических процессов, колебательно возбужденные молекулы, целевые функции моделей процессов, вероятность процесса, константы скорости, уровеньный фактор

**CATALOGUE OF MODELS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES.  
PART 4. LEVEL STATE-TO-STATE CHEMICAL REACTIONS**

Object of researches in this paper is the revealing and the estimation of properties of models of physical and chemical processes dissociation and exchange reactions in which the vibrational excited molecules in the level description participate. During the testing of models and carrying out computer experiments some a priori unknown properties of models and communication between goal functions of various models are received. That has allowed to simplify conditions of application of these models essentially. 12 goal functions level models of chemical reactions are presented.

**Введение**

Четвертая часть Каталога моделей физико-химических процессов содержит информацию о моделях термически неравновесных реакций в уровневом описании, т.е. в отсутствие больцмановского распределения с описанием заселенностей отдельных колебательных уровней (уровневая кинетика) – CVL-модели.

Сформированный набор уровневых моделей включает 7 моделей исходной кинетики. Две из этих моделей являются уровневым аналогом указанных выше двухтемпературных моделей: U-модель Мэрроуна – Тринора и  $\alpha$ -модель учета эффективности вклада колебательной энергии в энергию активации. Наиболее подробные сведения о характеристиках уровневой кинетики в реагирующем газе получаются при решении конкретных динамических задач столкновения молекул в квазиклассическом рассмотрении и использовании метода Монте-Карло. Аппроксимация результатов решения этих задач позволяет сформулировать соответствующую модель. К таким моделям относится модель Левицкого для реакций химического обмена и  $\gamma$ -модель Лосева для реакций диссоциации с учетом реального внутримолекулярного потенциала Ридберга – Клайна – Риса и

межмолекулярного потенциала Борна – Майера с параметрами, полученными в экспериментах по рассеянию молекулярных пучков. Б.Ф. Гордиец с коллегами сформировали две модифицированные модели эндотермических обменных реакций в исходной кинетике, основанных на результатах экспериментов по изучению обратных экзотермических реакций в результирующей кинетике. Уровневая модель Варнатца основана на упрощенной теории реагирующих твердых сфер. Целевые функции, рассматриваемые в этом разделе – это константы скорости  $k(m, T)$  химических реакций, относительный уровневый фактор, а также различные модельные коэффициенты.

## РАЗДЕЛ 4.8 ТЕРМИЧЕСКИ-НЕРАВНОВЕСНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В УРОВНЕВОМ ОПИСАНИИ ( $m, T$ )

### 4.8.1 Классическая $\alpha_0$ - модель для любых обменных реакций

с участием двухатомных молекул



4.8.1.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 82)

### 4.8.2 $\gamma$ -модель диссоциации в гармоническом приближении – модель Лосева для реакции диссоциации

4.8.2.1 Средняя вероятность (ЦФ 83)  $[AB](m)+... \rightarrow A+B+...$

4.8.2.2 Константа скорости (ЦФ 84)  $[AB(m)+M] \rightarrow A+B+M$

4.8.2.3 Относительный уровневый фактор (ЦФ 85)  $[AB](m)+... \rightarrow A+B+...$

### 4.8.3 Уровневая модель распределенной вероятности – модель Мэрроуна-Тринора для реакций диссоциации



4.8.3.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 86)

### 4.8.4 $\beta$ - $\gamma$ -модель Левицкого для реакций диссоциации и простого обмена



4.8.4.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 87)

4.8.4.2 Константа скорости (ЦФ 88)

### 4.8.5 Модель Варнатца для двух реакций простого обмена



4.8.5.1 Константа скорости (ЦФ 89)

4.8.5.2 Относительный уровневый фактор (ЦФ 90)

### 4.8.6 Модифицированная CVCV-модель Гордиеца для простых обменных реакций $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$

4.8.6.1 Относительный уровневый фактор (ЦФ 91)

#### 4.8.7 $\lambda$ -модель Поллака-Гордицеа для простых обменных реакций



4.8.7.1 Модельный коэффициент для константы скорости (ЦФ 92)

4.8.7.2 Относительный уровневый фактор (ЦФ 93)

Рассматриваются реакции диссоциации и обмена в уровневом описании:



Константа скорости реакции в уровневом описании имеет вид

$$k(m, T) = k'(T)g(m, T), \quad (4.68)$$

где  $k'(T)$  – нормировочный множитель, а  $g(m, T)$  – абсолютный уровневый фактор.

Для всех уровневых констант скорости главной целевой функцией является относительный уровневый фактор

$$G(m, m^*, T) = \frac{g(m, T)}{g(m^*, T)}, \quad (4.69)$$

где  $m^*$  – фиксированный исследователем уровень.

В тех моделях, где авторы дают конкретное выражение множителя  $k'(T)$ , можно посчитать и константу скорости реакции, и ее абсолютный и относительный уровневые факторы.

Для исследователей представляет интерес относительный уровневый фактор, который рассматривается в двух конструктивных формах, определяемых в зависимости от распределения ролей аргументов функции (4.69). Согласно первой конструктивной форме, аргументом семейства

$$G(m; m^*, \{T\}) = \frac{g(m; \{T\})}{g(m^*, \{T\})} \quad (4.70)$$

является номер уровня  $m$ , параметр  $m^*$  заморожен, т.е. имеет фиксированное значение, а семействообразующим параметром является температура  $T$ , представленная параметрическим списком  $\{T\}$ .

Вторая конструктивная форма относительного уровневого фактора основана на другом распределении ролей аргументов функции (4.69):

$$G(m; \{m^*\}, T) = \frac{g(m; T)}{g(\{m^*\}, T)}, \quad (4.71)$$

где аргументом остается номер уровня  $m$ , но замороженным параметром является температура  $T$ , а второму параметру  $m^*$  отводится роль семействообразующего параметра, задаваемого параметрическим списком  $\{m^*\}$ .

В приводимых ниже описаниях расчетных формул будут даны выражения и для абсолютного, и для относительного уровневого фактора, однако в графических и табличных иллюстрациях все внимание уделяется относительному фактору  $G$ .

В расчетных формулах участвуют физические величины:

$D_0$  - энергия диссоциации двухатомной молекулы АВ,

$E_a$  - энергия активации обменной реакции,

$E_m$  - энергия  $m$ -го колебательного уровня, определяемая как

$$E_m = m\theta \quad (4.72)$$

при моделировании молекулы АВ гармоническим осциллятором, или

$$E_m = m\theta \frac{1 - (m+1)x_e}{1 - 2x_e}, \quad \text{где} \quad x_e = 0,25 \frac{\theta}{D_0} \quad (4.73)$$

при моделировании АВ ангармоническим осциллятором Морзе.

При исследовании различных моделей абсолютного уровневого фактора для проведения корректных расчетов были сформулированы специальные ограничители номеров колебательных уровней:

$m_{eff}$  - номер колебательного уровня, при котором происходит перемена формул в определении абсолютного уровневого фактора;

$m_{gr}$  - граничный номер колебательного уровня;

$m_a^h$  - номер колебательного уровня, при котором  $E_m$  (4.72) наиболее близка к энергии активации  $E_a$ ;

$m_a^a$  - номер колебательного уровня, при котором  $E_m$  (4.73) наиболее близка к энергии активации  $E_a$ ;

$m_{max}^h = [D_0 / \theta]$  - максимальный колебательный уровень гармонического осциллятора АВ( $m$ );

$m_{max}^a = 2m_{max}^h$  - максимальный колебательный уровень ангармонического осциллятора АВ( $m$ ).

Целевые функции 82-90 в своем определении содержат постоянные модельные параметры.

Целевые функции 91-93 предназначены для эндотермических реакций простого обмена (4.65) и были подробно исследованы в [1]. Кроме постоянного коэффициента  $\xi_v$  в этих целевых функциях участвуют переменные модельные коэффициенты, которые не являются априори константами: для них составляется специальное нелинейное уравнение, из которого эти коэффициенты определяются как функции температуры и затем подставляются в соответствующие выражения абсолютного и относительного уровневых факторов. По определению, параметр  $\xi_v$  представляет собой долю энергии, идущей на возбуждение колебаний молекулы-продукта обратной экзотермической реакции

$$\xi_v = \frac{1}{E_a} \frac{\sum_m E_m \exp(-E_m/T) g(m, T, Y(T))}{\sum_m \exp(-E_m/T) g(m, T, Y(T))}, \quad (4.74)$$

где  $Y(T)$  - искомый модельный коэффициент. Данное выражение получается из соотношения детального баланса для уровней констант прямой (с уровня  $m$ ) и обратной (на уровень  $m$ ) реакций. В зависимости от конкретного вида абсолютного уровня фактора  $g()$  из общего уравнения (4.74) получается соответствующее рабочее уравнение для конкретного модельного коэффициента.

Важная особенность вычислительных процессов, реализующих ЦФ 91-93, состоит в том, что модельный коэффициент  $Y(T)$  ищется в упрощенной постановке, предполагающей представление колебательно возбужденной молекулы гармоническим осциллятором, т.е. при решении уравнения (4.74) суммирование ведется до номера уровня  $m_a^h$ , и вместо энергии активации  $E_a$  используется величина  $m_a^h \theta$ , в точности кратная характеристической колебательной температуре и равная энергии колебательного уровня, энергия которого наиболее близка к  $E_a$ .

Относительные уровневые факторы определяются найденными модельными коэффициентами, но все внутренние вычисления проводятся на основании ангармонического представления молекулы  $AB(m)$ .

При переходе к безразмерной записи всех получающихся из (4.74) уравнений и уровневых факторов вводятся обозначения:  $r = \theta/T$ ,  $b^h = r m_a^h$ ,  $b_a = E_a/T$ .

#### 4.8.1 КЛАССИЧЕСКАЯ $\alpha_0$ -МОДЕЛЬ ДЛЯ ЛЮБЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

##### Назначение модели

Определение уровневой константы скорости обменной эндотермической реакции в представлении относительного уровня фактора.

##### Метод моделирования

Использование вклада колебательной энергии в величину энергии активации обменной химической реакции.

##### Допущения

Колебательная энергия молекул-реагентов используется с эффективностью  $\alpha \leq 1$ .

##### 4.8.1.1 ЦФ 82. Относительный уровневый фактор: $G(m, m^*, T)$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$ ,  
 $[AB(m)+XY \rightarrow AX+BY]$ ,  
 $[AB(m)+XY \rightarrow ABX+Y]$ ;
- $[G] = \bar{b}/p$ ;
- аргумент целевой функции:  $m$ ;
- параметры целевой функции:  $m^*$ ,  $T$ ;
- ограничения аргумента  $m$  и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{\max}^a$ ;

- замечания:

1. АВ- ангармонический осциллятор Морзе;

2. в процессе работы вычисляется номер уровня  $m = m_{eff}$ , при котором происходит перемена расчетных модельных формул (см. ниже). Для представления целевой функции на графике следует задавать диапазон аргумента  $0 \leq m \leq m_{gr}$ , где

$$m_{eff} \leq m_{gr} \leq m_{max}^a.$$

### Расчетные формулы

В соответствии с общим видом (4.68) реакции в уровневом описании, в  $\alpha_0$ -модели абсолютный уровеньный фактор имеет вид

$$g(m, T) = \begin{cases} \exp\left(\frac{\alpha_0 E_m - E_a}{T}\right), & \text{если } \alpha_0 E_m \leq E_a, \\ 1, & \text{если } \alpha_0 E_m > E_a, \end{cases}$$

где  $\alpha_0$  – коэффициент модели,  $E_a$  - энергия активации реакции,  $E_m$  - энергия  $m$ -го колебательного уровня, которая вычисляется по формуле (72).

### Характерные величины и примеры

Рассмотрим сначала представление относительного уровеньного фактора в первой конструктивной форме (4.70).

Для примера возьмем реакцию простого обмена  $DF(m) + SF_3 \rightarrow D + SF_4$ . Модельный коэффициент для этой реакции  $\alpha_0 = 0,93$ , ограничители  $m_{max}^a = 34$ ,  $m_{eff} = 8$ . Поскольку абсолютный уровеньный фактор  $g(m^*, T)$  вообще не зависит от аргумента  $m$ , а абсолютный уровеньный фактор  $g(m, T)$  становится независимым от  $m$  при  $m > m_{eff}$ , относительный фактор (4.70) при  $m > m_{eff}$  выходит на константу, и для графического представления фактора  $G$  нет необходимости брать полный диапазон  $m = 0, 1, 2, \dots, m_{max}^a$ . Например, выбрав  $m_{gr} = 20$ , при фиксированном значении параметра  $m^* = 0$  и с заданным параметрическим списком  $\{T\} = 1000, 2000, 3000, 4000$  на диапазоне аргумента  $\langle 0 \div 20 \rangle$  получаем семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\})$ , показанное на рис.4.8.1.

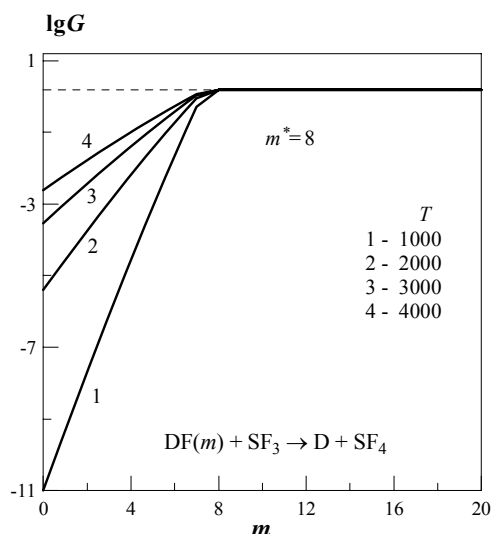
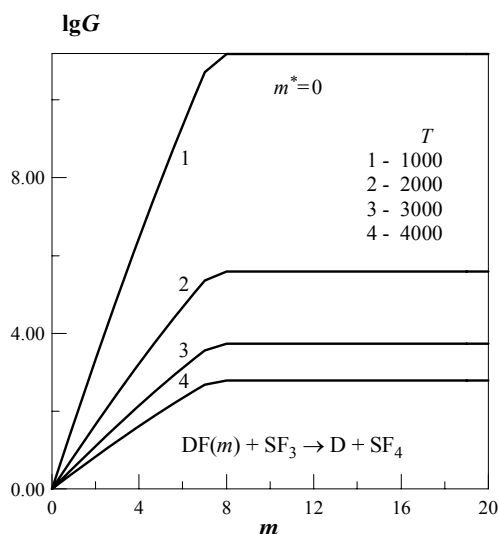
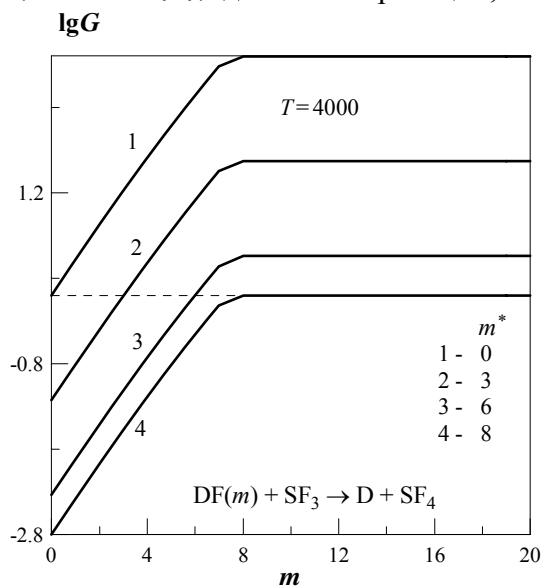


Рис.4.8.1

Рис.4.8.2

Интересно рассмотреть также случай, когда  $m^* = m_{eff}$ . На рис.4.8.2 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 8, \{T\})$  для той же реакции, с тем же параметрическим списком  $\{T\}$ .



Перейдем ко второй конструктивной форме. Выберем фиксированное значение температуры  $T = 4000$ , с учетом известных ограничителей  $m_{eff}$  и  $m_{max}^a$  выберем диапазон аргумента  $m$  и сформируем параметрический список  $\{m^*\} = 0, 3, 6, 8$ . Очевидно, в этом списке неинтересны значения  $m > m_{eff}$ , а для аргумента  $m$  целесообразно брать тот же диапазон, что и в обоих предыдущих примерах. Полученное семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 4000)$  показано на рис.4.8.3.

## 4.8.2 $\gamma$ -МОДЕЛЬ ДИССОЦИАЦИИ В ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ – МОДЕЛЬ ЛОСЕВА (в системе атомов С–N–O)

### Назначение модели

Определение уровневой константы скорости диссоциации двухатомных молекул кислорода и азота с учетом вероятности диссоциации и относительного уровневого фактора

### Метод моделирования

Аппроксимация результатов решения динамической задачи столкновений молекул в классическом приближении с использованием реальных внутримолекулярных и межмолекулярных потенциалов взаимодействия.

### Допущения

Используется модель обрзанного гармонического осциллятора.

#### 4.8.2.1 ЦФ 83. Вероятность диссоциации с колебательного уровня $m$ : $P(m, T)$

- $[AB](m) + \dots \rightarrow A + B + \dots$ ;
- $[P] = \bar{b}/p$ ;
- аргумент целевой функции:  $T$ ;
- параметры целевой функции:  $m, \gamma$ ;
- ограничения:
  1. аргумента:  $300 \leq T \leq 40000$ ;
  2. параметра:  $0 \leq m \leq m_{max}^h$ ;
- замечания:
  1. АВ- гармонический осциллятор,

2.исходные данные - из [2].

Расчетные формулы

В предположении, что колебательно возбужденная молекула АВ(*m*) моделируется гармоническим осциллятором, вероятность диссоциации  $P(m,T)$  определяется как

$$P(m,T) = \frac{1}{2} \exp\left[-\frac{\gamma(D_0 - E_m)}{T}\right],$$

где  $E_m$  вычисляется по формуле (4.72).

Характерные величины и примеры

Согласно обобщенно-информационной формуле, в данной модели целевым информационным объектом является сама диссоциирующая молекула; в системе атомов С–N–O имеется всего шесть двухатомных молекул. Выберем для примеров две из них и покажем поведение вероятностей их диссоциации в конструктивной форме  $P(T; \{m\})$  на заданном температурном диапазоне <1000÷21000> с параметрическим списком  $\{m\}$ :

$$O_2(m), m_{\max}^h = 27, \{m\} = 0, 5, 10, 15, 25 \text{ (рис.4.8.4);}$$

$$N_2(m), m_{\max}^h = 34, \{m\} = 0, 5, 10, 20, 30 \text{ (рис.4.8.5).}$$

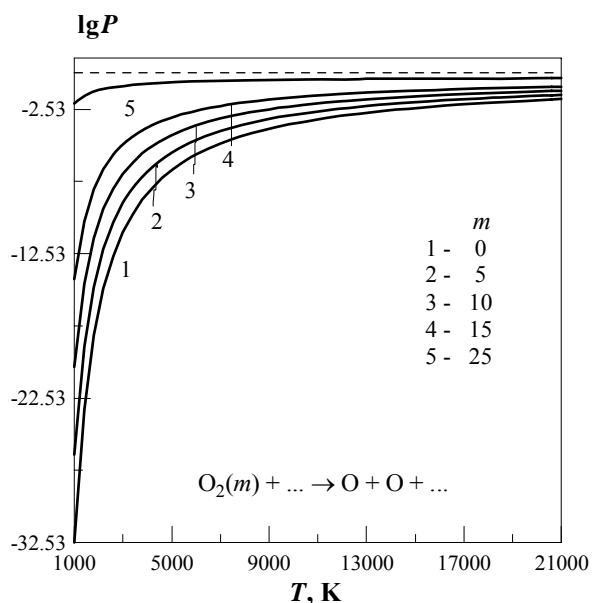


Рис.4.8.4

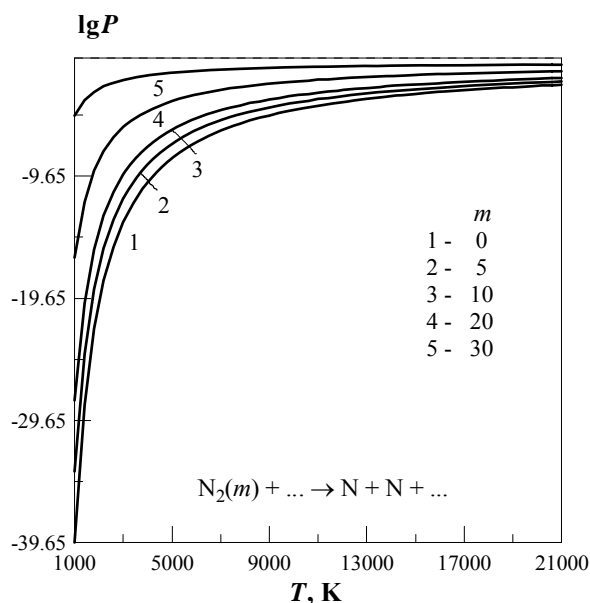


Рис.4.8.5

4.8.2.2 ЦФ 84. Константа скорости:  $k(m,T)$

- $[AB(m) + \{M\} \rightarrow A + B + \{M\}]$ ;
- $[k] = \text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ ;
- аргумент целевой функции:  $T$ ;
- параметр целевой функции:  $m$ ;
- ограничения:
  1. аргумента:  $300 \leq T \leq 40000$ ;
  2. параметра:  $0 \leq m \leq m_{\max}^h$ ;

- замечания:  
АВ(m)- гармонический осциллятор.

### Расчетные формулы

По определению,

$$k(m, T) = k_0(T) \exp\left(\frac{\gamma E_m}{T}\right) \frac{1 - \exp[-(\gamma - 1) \theta / T]}{1 - \exp[-(\gamma - 1) D_0 / T]} \frac{1 - \exp(-D_0 / T)}{1 - \exp(-\theta / T)},$$

где  $k_0(T)$  - равновесная константа скорости

$$k_0(T) = AT^n \exp(-D_0 / T) [1 - \exp(-\theta / T)],$$

$$E_m = m\theta, \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h.$$

Здесь

$\gamma$  - модельный параметр,

$A, n$  - параметры равновесной константы скорости из [2],

$D_0, \theta$  - энергия диссоциации и характеристическая колебательная температура молекулы АВ.

Если  $\gamma = 1$ , то в вычислительном модуле следует заменить дробь, содержащую множитель  $(\gamma - 1)$ , ее предельным значением, равным  $\theta / D_0$ .

### Характерные величины и примеры

Целевым информационным объектом для данной целевой функции является составной объект [АВ, {M}], который фактически однозначно определяет набор молекулярных формул реакций диссоциации (4.63) {[АВ(m)+M → А+В+M]}.

Выберем для примера набор реакций диссоциации молекулы  $O_2(m)$ , определяемый списком партнеров по столкновению {M} = N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, NO, CO, CN. В предыдущем разделе рассматривалось распределение вероятностей диссоциации молекулы  $O_2(m)$  в зависимости от параметрического списка номеров уровней {m}. Зададим тот же температурный диапазон <1000÷21000> и тот же параметрический список {m} = 0, 5, 10, 15, 25, и получим семейство  $\lg k(T; \{m\})$  для шести реакций диссоциации молекулы  $O_2(m)$  (рис.4.8.6).

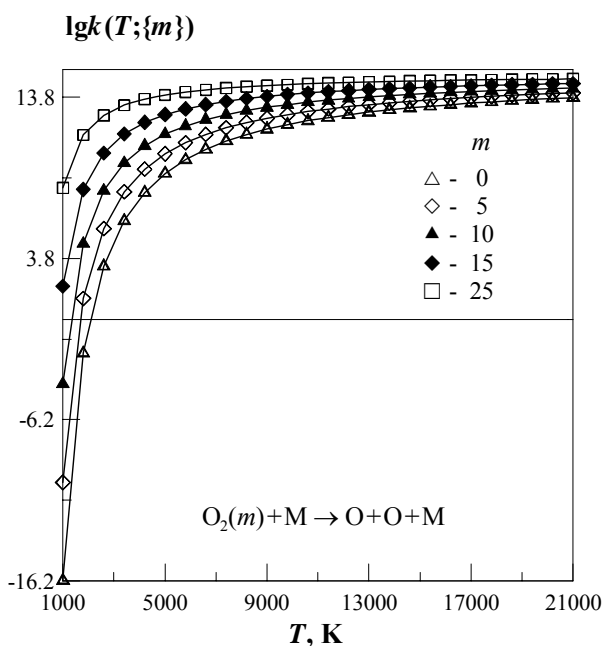


Рис.4.8.6

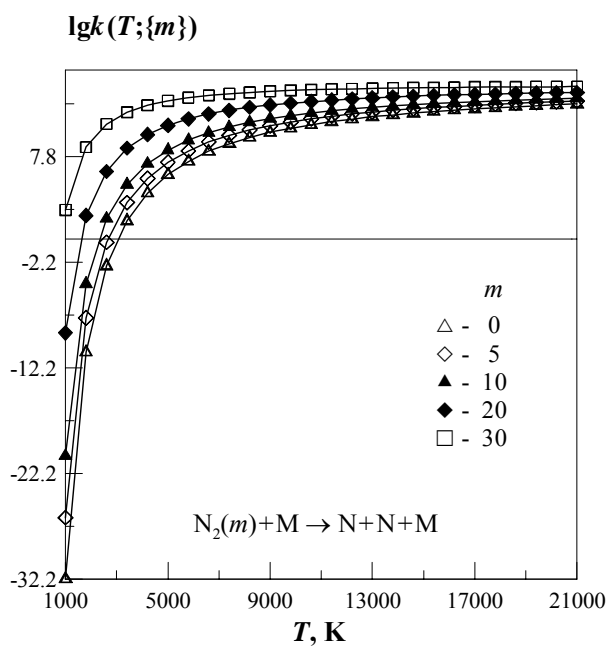


Рис.4.8.7

Аналогично для трех реакций диссоциации молекулы  $N_2(m)$  (со списком  $\{M\} = C, N, O$ ) получаем для тех же условий, что и в 4.8.2.1 (рис.4.8.5 для вероятности  $P(T; \{m\})$ ), семейство констант скорости  $lgk(T; \{m\})$ , показанное на рис.4.8.7.

### 4.8.2.3 ЦФ 85. Относительный уровневый фактор: $G(m, m^*, T)$

- $[AB](m) + \dots \rightarrow A + B + \dots;$
- $[G] = \bar{b}/p;$
- аргумент целевой функции:  $m;$
- параметры целевой функции:  $m^*, T;$
- ограничения:
  1. аргумента  $m$  и параметра  $m^* : 0 \leq m, m^* \leq m_{\max}^h ;$
  2. параметра  $T: 300 \leq T \leq 40000;$
- замечания:
 

AB- гармонический осциллятор.

#### Расчетные формулы

Абсолютный уровневый фактор:

$$g(m, T) = \exp\left(\frac{\gamma E_m}{T}\right) \frac{1 - \exp[(\gamma - 1) \theta / T]}{1 - \exp[(\gamma - 1) D_0 / T]} \frac{1 - \exp(- D_0 / T)}{1 - \exp(- \theta / T)},$$

относительный уровневый фактор выражается в явном виде:

$$G(m, m^*, T) = \frac{g(m, T)}{g(m^*, T)} = \exp\left[\frac{\gamma \theta (m - m^*)}{T}\right].$$

Распределяя роли аргументов функции  $G(m, m^*, T)$  в соответствии с определениями конструктивных форм (4.70) и (4.71), назначаем номеру колебательного уровня  $m$  роль аргумента, далее для первой формы (4.70) номеру  $m^*$  - роль простого параметра, а газовой температуре - роль образующего семейство параметра, задаваемого списком  $\{T\}$ :

$$G(m; m^*, \{T\}) = \exp\left[\frac{\gamma\theta(m - m^*)}{\{T\}}\right], \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h;$$

для второй формы (4.71) газовой температуре  $T = \text{const}$  - роль простого параметра, а номеру  $m^*$  - роль параметра, образующего семейство  $G(m; \{m^*\}, T)$  и задаваемого списком  $\{m^*\}$ :

$$G(m; \{m^*\}, T) = \exp\left[\frac{\gamma\theta(m - \{m^*\})}{T}\right], \quad m = 0, 1, 2, \dots, m_{\max}^h.$$

### Характерные величины и примеры

Для относительного уровневого фактора  $G$  целевым информационным объектом является молекула АВ, т.е. информационная поддержка этой целевой функции обеспечивается данными только о диссоциирующей молекуле и не зависит от вида или списка партнеров по столкновению.

Рассмотрим сначала первую конструктивную форму (4.70). Для молекулы  $O_2(m)$  задаем  $m^* = 0$ , формируем параметрический список  $\{T\} = 3000, 5000, 7000, 10000$  и получаем на рис.4.8.8 семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\})$ .

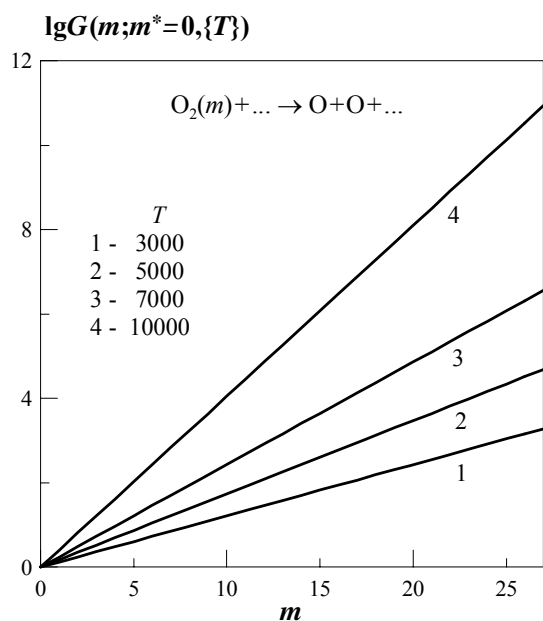


Рис.4.8.8

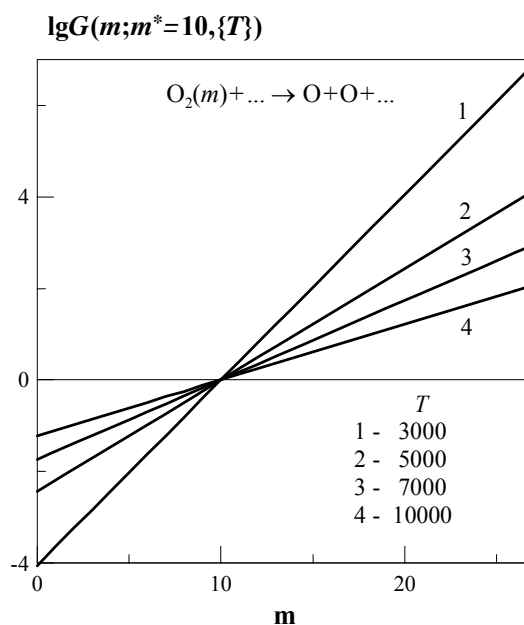
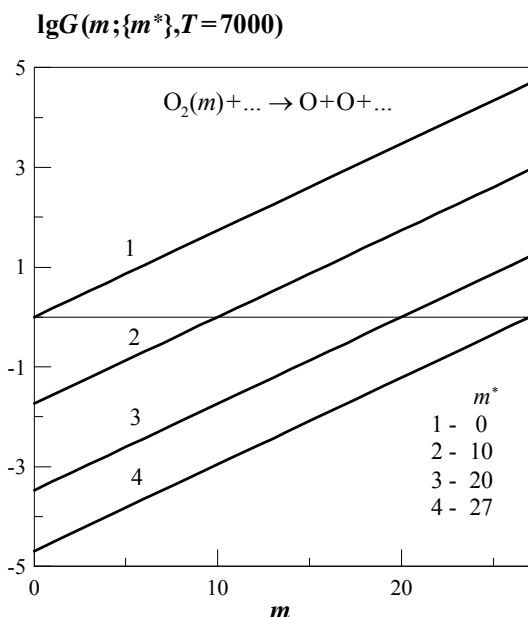


Рис.4.8.9

Заменим значение параметра  $m^*$ , возьмем, например,  $m^* = 10$ . Получим семейство функций относительного уровневого фактора по той же первой конструктивной форме  $\lg G(m; m^* = 10, \{T\})$ , показанное на рис.4.8.9.



Перейдем к варианту определения относительного уровневого фактора по второй конструктивной форме (4.71). Для той же молекулы  $O_2(m)$  выберем фиксированное значение температуры  $T = 7000$  и сформируем параметрический список  $\{m^*\} = 0, 10, 20, 27$ . Полученное семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 7000)$  показано на рис.4.8.10.

### 4.8.3 УРОВНЕВАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ВЕРОЯТНОСТИ – МОДЕЛЬ МЭРРОУНА-ТРИНОРА

#### Назначение модели

Определение уровневой константы скорости диссоциации двухатомных молекул в представлении относительного уровневого фактора

#### Метод моделирования

Учет экспоненциального возрастания вероятности диссоциации с увеличением колебательной энергии диссоциирующей молекулы.

#### Допущения

При расчете статистических сумм используется модель обрезанного гармонического осциллятора.

#### 4.8.3.1 ЦФ 86. Относительный уровневый фактор: $G(m, m^*, T, U)$

- $[AB](m)+... \rightarrow A+B+...;$
- $[G] = \bar{b}/p;$
- аргумент целевой функции:  $m;$
- параметры целевой функции:  $U, m^*, T;$
- ограничения аргумента  $m$  и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{\max}^a;$
- замечания:
  1. АВ – ангармонический осциллятор Морзе;
  2. внутренний параметр  $U$  может быть получен: двумя способами:
    - 1)  $U = D_0/6$  - исходное предложение авторов модели,

- 2)  $U = qT$ , где  $q$  – варьируемая величина по результатам сравнения с экспериментальными данными (см. описание модели С.21 в [3]).

### Расчетные формулы

По определению, абсолютный уровневый фактор

$$g(m, T, U) = \frac{Q_t}{Q_u} \exp \left[ E_m \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right],$$

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

получаем относительный уровневый фактор

$$G(m, m^*, T, U) = \exp \left[ (E_m - E_{m^*}) \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right],$$

где энергии  $E_m$ ,  $E_{m^*}$  для  $m$ -го и  $m^*$ -го уровней определяются согласно (4.73), т.е. молекулу АВ мы здесь считаем ангармоническим осциллятором.

### Характерные величины и примеры

В классе процессов СЛ ЦФ 85 является наименее требовательной к информационному обеспечению.

Как следует из обобщенно-информационной формулы реакции, целевым информационным объектом является сама молекула АВ.

Выберем для расчета молекулу  $N_2(m)$ ,  $m_{\max}^a = 68$ . Рассмотрим сначала вариант относительного фактора  $G(m; m^*, \{T\}, U)$  по первой конструктивной форме. Полагая внутренний модельный параметр  $U = D_0/6 = 18874$ , получим для замороженного значения  $m^* = 0$  семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\}, U = 18874)$ , где  $\{T\} = 3000, 5000, 7000, 10000$ . На рис.4.8.11 показано это семейство.

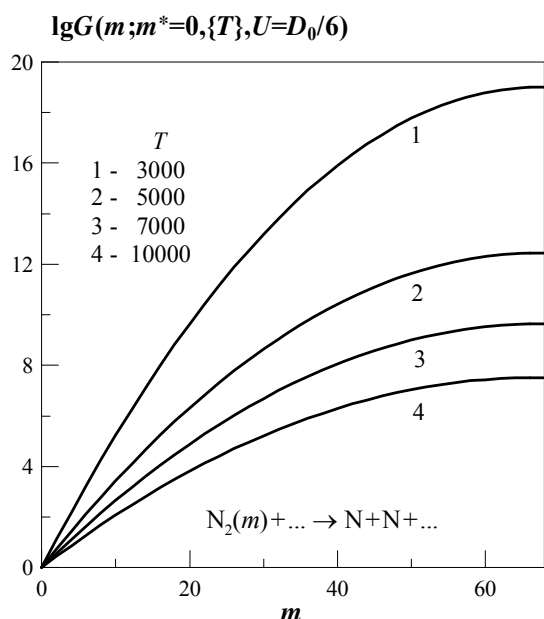


Рис.4.8.11

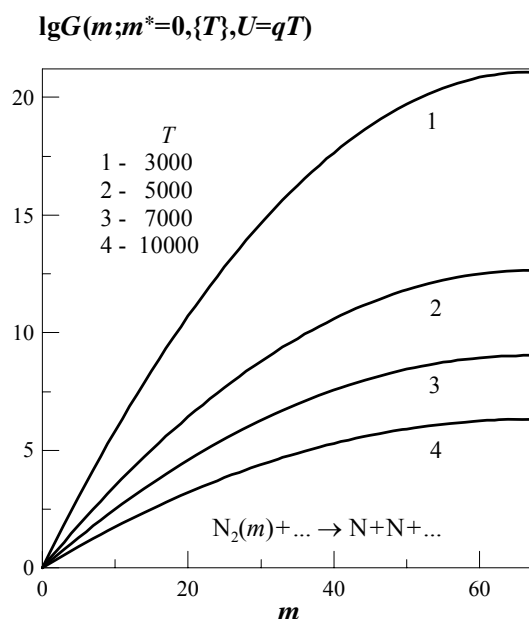


Рис.4.8.12

Пусть теперь для тех же условий внутренний модельный параметр  $U$  будет пропорционален температуре  $U = qT$ . Зададим  $q = 3,5$  и получим семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\}, U = qT)$ , показанное на рис.4.8.12.

Теперь рассмотрим семейство  $G(m; \{m^*\}, T, U)$ , построенное по второй конструктивной форме (4.71):  $m$  - аргумент,  $T$  заморожено,  $\{m^*\}$  - параметрический список. Для молекулы  $N_2(m)$  выберем первый способ задания внутреннего модельного параметра  $U = D_0/6 = 18874$ . Зафиксируем значение температуры  $T = 10000$ , зададим параметрический список  $\{m^*\} = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 68$  и на диапазоне  $\langle 0 \div 68 \rangle$  получим семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 10000, U = 18874)$ , показанное на рис.4.8.13.

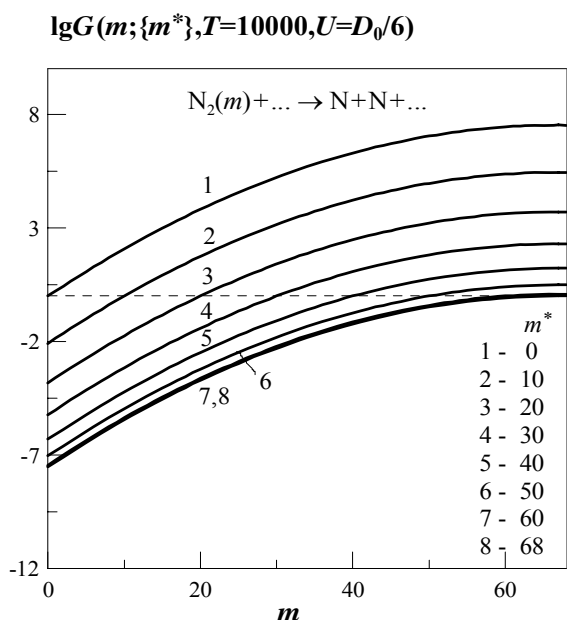


Рис.4.8.13

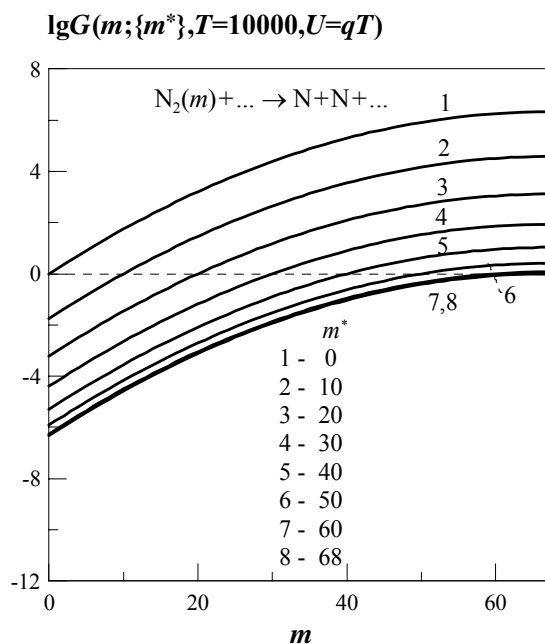


Рис.4.8.14

Для второго способа задания внутреннего модельного параметра  $U = qT$ ,  $q = 3,5$ , при тех же условиях, что и в предыдущем примере, будем иметь семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 10000, U = qT)$ , показанное на рис.4.8.14.

#### 4.8.4 $\beta$ - $\gamma$ -МОДЕЛЬ ЛЕВИЦКОГО ДЛЯ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ И ПРОСТОГО ОБМЕНА

##### Назначение модели

Определение урвневой константы скорости обменной реакции и диссоциации двухатомных молекул с учетом относительного урвневого фактора.

##### Метод моделирования

Аппроксимация результатов расчетов сечений реакций по методу классических траекторий с использованием потенциалов взаимодействия Лондона-Эйринга-Поляни-Сато на основе экспериментальных данных.

##### Допущения

Аппроксимирующая формула включает параметры  $\beta$  и  $\gamma$ , характеризующие участие поступательной и колебательной энергий в реакции.

##### 4.8.4.1 ЦФ 87. Относительный урвневый фактор: $G(m, m^*, T)$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$ ,  $[AB(m)+M \rightarrow A+B+M]$ ;
- $[G] = \delta/p$ ;
- аргумент целевой функции:  $m$ ;
- параметры целевой функции:  $m^*$ ,  $T$ ;
- ограничение аргумента  $m$  и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{gr}$ , где  $m_{eff} \leq m_{gr} \leq m_{max}^a$ ;
- замечания:
  1. АВ- ангармонический осциллятор Морзе;
  2. параметр  $m_{eff}$  определяется как номер уровня, при котором происходит перемена модельной формулы от экспоненциальной зависимости к константе;
  3. для реакций диссоциации  $m_{eff} = m_{max}^a$ .

##### Расчетные формулы

Двухпараметрическая  $\beta$ - $\gamma$  -модель Левицкого [4] определяет константу скорости (4.68) для семи исследованных автором реакций, где абсолютный урвневый фактор

$$g(m, T) = \begin{cases} \exp\left(\frac{\gamma E_m - E_a}{\beta T}\right), & \text{если } \gamma E_m \leq E_a, \\ 1, & \text{если } \gamma E_m > E_a, \end{cases} \quad (4.75)$$

где  $E_m$  вычисляется для ангармонического осциллятора Морзе по формуле (4.73).

Относительный урвневый фактор, согласно (4.69), равен отношению  $G(m, m^*, T) = g(m, T)/g(m^*, T)$ . Заметим, что здесь, как и в ЦФ 82, в определении абсолютного

фактора происходит перемена формул при интерпретации результатов. Если модельный параметр  $\gamma < 1$ , то  $m_{eff} < m_{max}^a$ .

### Характерные величины и примеры

Рассмотрим сначала распределение ролей аргументов по первой конструктивной форме (4.70). Выберем для эксперимента реакцию простого обмена  $O_2(m)+N \rightarrow O+NO$ . Перемена формул абсолютного фактора здесь происходит при  $m = m_{eff} = 17$ , диапазон аргумента  $m$  ограничен максимальным уровнем  $m_{max}^a = 54$ . Для представления графика семейства выбираем ограничение аргумента  $m_{gr} = 25$ . Зададим параметр  $m^* = 3$  и сформируем параметрический список  $\{T\} = 4000, 5000, 6000, 7000$ . На рис.4.8.15 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 3, \{T\})$ .

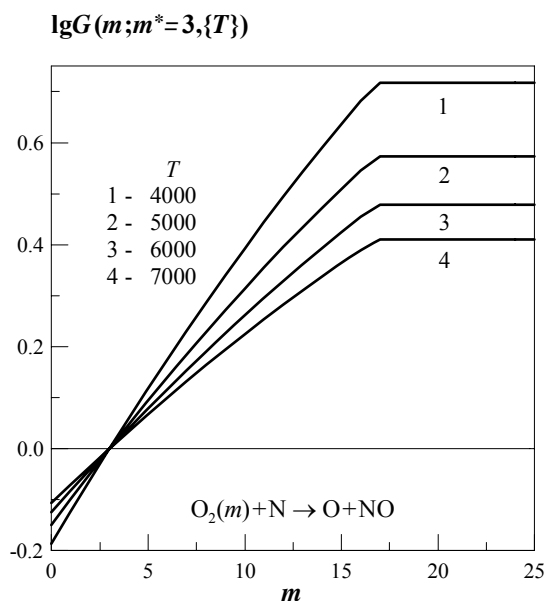


Рис.4.8.15

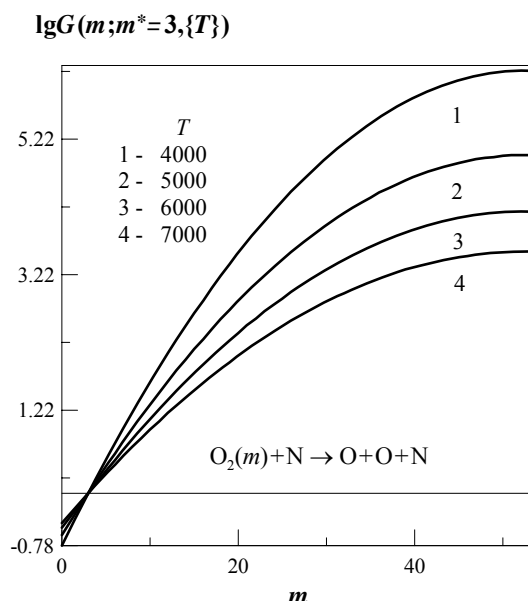


Рис.4.8.16

Рассмотрим теперь реакцию диссоциации с участием тех же реагентов:  $O_2(m)+N \rightarrow O+O+N$ . Для этой реакции параметр  $\gamma$ , определяющий условие перехода от экспоненты к константе, равен 1, т.е.  $m_{eff} = m_{max}^a = 54$ . Для тех же значений параметра  $m^*$  и списка  $\{T\}$  получаем семейство  $\lg G(m; m^* = 3, \{T\})$ , представленное на рис.4.8.16.

Перейдем теперь ко второй конструктивной форме относительного уровневого фактора, определенной правилом (4.71). Для реакции простого обмена  $O_2(m)+N \rightarrow O+NO$  имеем, как и ранее,  $m_{max}^a = 54$ ,  $m_{eff} = 17$ . Выберем ограничение для представления графика  $m_{gr} = 25$ , и для целого аргумента  $m < 0 \div m_{gr} >$  зададим замороженное значение  $T = 7000$ . Сформируем параметрический список  $\{m^*\} = 0, 5, 10, 17$ , т.е. берем  $0 \leq m^* \leq m_{eff}$ . Семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 7000)$  показано на рис.4.8.17.

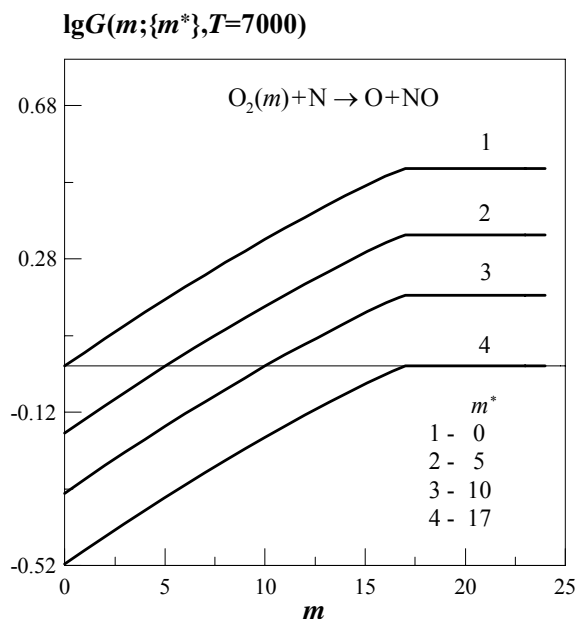


Рис.4.8.17

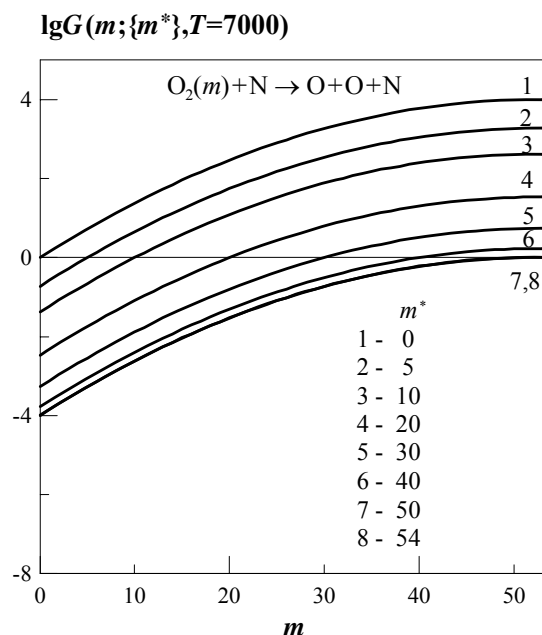


Рис.4.8.18

Возьмем теперь реакцию диссоциации  $O_2(m)+N \rightarrow O+O+N$ , и для нее построим семейство  $G(m; \{m^*\}, T)$ , организованное согласно второй конструктивной форме (4.71). Здесь параметр  $\gamma=1$ , так что  $m_{eff} = m_{max}^a = 54$ , поэтому ограничение для графика  $m_{gr}$  совпадает с  $m_{max}^a$ . При фиксированной температуре  $T = 7000$  для нового списка  $\{m^*\} = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 54$  получаем семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 7000)$ , показанное на рис.4.8.18.

#### 4.8.4.2 ЦФ 88. Константа скорости: $k(m, T)$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ], [AB(m)+M \rightarrow A+B+M];$
- $[k] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с};$
- аргумент целевой функции:  $T;$
- параметр целевой функции:  $m;$
- ограничения:
  1. аргумента:  $11604 \varepsilon_m \leq T \leq 11604 V_0 \exp(-3,5)$ , соответствующее ограничению аргумента сечения  $\sigma_0(T)$ , вычисляемого по ЦФ 20 (см. раздел 1.2) с использованием потенциала Борна-Майера (для множителя  $k'(T)$ );
  2. параметра  $m: 0 \leq m \leq m_{max}^a;$
- замечания:
  1. АВ- ангармонический осциллятор Морзе;
  2. для реакций диссоциации  $m_{eff} = m_{max}^a$ .

Расчетные формулы.

Для урвневой константы скорости  $k(m, T) = k'(T)g(m, T)$  (4.68) определяется множитель  $k'(T) = 1,455 \cdot 10^4 \sqrt{T/\mu} \bar{\sigma}_0(T) N_A$  и абсолютный урвневый фактор  $g(m, T)$  (4.75). Здесь  $\mu$  - приведенная масса реагентов согласно правилу (1.12),

$\bar{\sigma}_0(T)$  - усредненное сечение столкновения реагентов по модели Борна-Майера,  $[\bar{\sigma}_0]=\text{Å}^2$ ,

$N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$  - число Авогадро.

Замечание: ЦФ 20 дает усредненное сечение  $\sigma_0(T)$ .

### Характерные величины и примеры

Для реакции простого обмена  $O_2(m)+N \rightarrow O+NO$  получаем ограничение температурного диапазона, обусловленное применимостью модели Борна-Майера для сечения столкновения реагентов  $O_2$  и  $N$ :  $87 \leq T \leq 1029666$ . Эта самая удобная с точки зрения температурных ограничений модель позволяет выбирать достаточно широкие температурные диапазоны. Выбираем для расчета температурный диапазон  $\langle 5000 \div 30000 \rangle$ , задаем параметрический список  $\{m\}$ , выбирая из допустимого диапазона  $0 \leq m \leq m_{\max}^a = 54$ , учитывая, однако, роль ограничителя  $m_{\text{eff}} = 17$ : при  $m > m_{\text{eff}}$  все получающиеся кривые будут совпадать. Пусть  $\{m\} = 0, 5, 10, 15, 17, 20$ . Полученное семейство  $\lg k(T; \{m\})$  показано на рис.4.8.19.

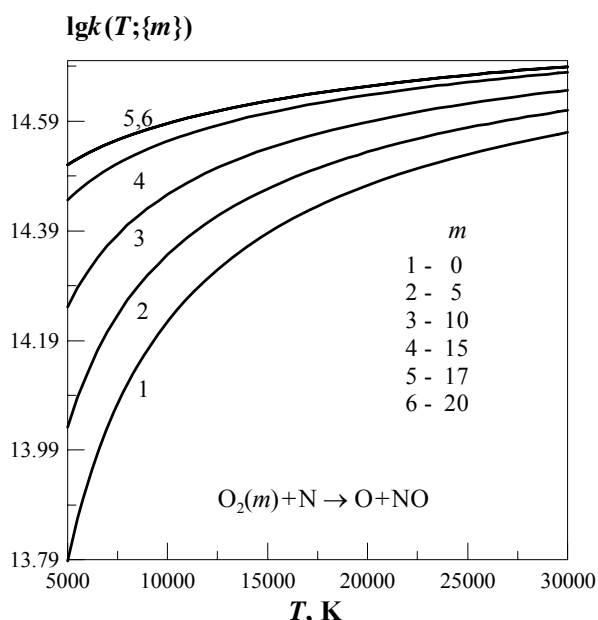


Рис.4.8.19

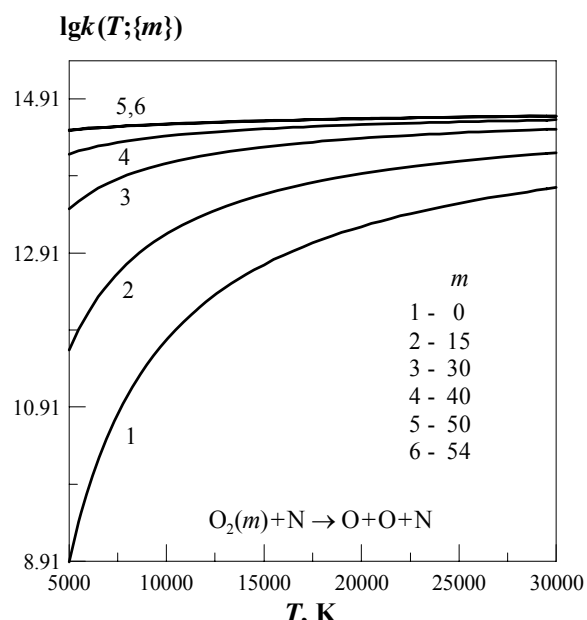


Рис.4.8.20

Для реакции диссоциации с теми же реагентами  $O_2(m)+N \rightarrow O+O+N$  на том же температурном диапазоне формируем параметрический список  $\{m\} = 0, 15, 30, 40, 50, 54$ , учитывая роль параметра  $\gamma = 1$ :  $m_{\text{eff}} = m_{\max}^a = 54$ . На том же температурном диапазоне получаем семейство  $\lg k(T; \{m\})$  для данной реакции с новым параметрическим списком (рис.4.8.20).

## 4.8.5 МОДЕЛЬ ВАРНАТЦА ДЛЯ ДВУХ РЕАКЦИЙ ПРОСТОГО ОБМЕНА

### Назначение модели

Определение уровневой константы скорости и относительного уровневого фактора в обменной реакции с участием молекул кислорода и азота.

### Метод моделирования

Применение модели реагирующих твердых сфер.

## Допущения

Рассматриваемые реакции простого обмена происходят тогда, когда энергия относительного движения частиц превышает величину порога реакции.

### 4.8.5.1 ЦФ 89. Константа скорости: $k(m, T)$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$ ;
- $[k] = \text{см}^3/\text{моль}\cdot\text{с}$ ;
- аргумент целевой функции:  $T$ ;
- параметр целевой функции:  $m$ ;
- ограничение параметра  $m$ :  $0 \leq m \leq m_{\max}^a$  ;
- замечания:
  - 1.эта модель разработана для описания двух реакций [5];
  - 2.АВ - ангармонический осциллятор Морзе;
  3.  $m_{\text{eff}}$  - номер уровня, при котором происходит перемена расчетных формул, и экспоненциальный множитель заменяется константой;
  - 4.при  $m > m_{\text{eff}}$  экспоненциальный множитель перестает влиять на константу скорости (см. расчетные формулы).

### Расчетные формулы

Для уровневой константы скорости (4.68) определяются множитель  $k'(T) = C_W T^\beta$  и абсолютный уровневый фактор

$$g(m, T) = \begin{cases} (m+1) \exp\left(\frac{E_m - E_a}{T}\right), & \text{если } E_m \leq E_a, \\ (m+1), & \text{если } E_m > E_a, \end{cases}$$

где энергия  $m$ -го уровня  $E_m$  вычисляется для ангармонического осциллятора (4.73).

### Характерные величины и примеры

Рассматриваются две реакции простого обмена:

	$C_W$	$\beta$	$m_{\text{eff}}$	$m_{\max}^a$
$N_2(m)+O \rightarrow N+NO$	$4,17 \cdot 10^{12}$	0	12	68
$O_2(m)+N \rightarrow O+NO$	$1,15 \cdot 10^9$	1	2	54

Для первой реакции имеем перемену формул в абсолютном уровне факторе при  $m = m_{\text{eff}} = m_a^a = 12$ . Однако, в отличие от предыдущих моделей, здесь при перемене формул ( $m \geq m_a^a$ ) мы не выходим на заданную постоянную величину, а получаем линейную зависимость  $g(m) = m+1$ , и для константы скорости будем иметь:  $k(m) = C_W (m+1)$  при любых температурах. Семейство  $\lg k(T; \{m\}) = \lg [C_W g(T; \{m\})]$  для значений  $m \leq m_{\text{eff}}$ , со списком  $\{m\} = 0, 3, 5, 10, 12$ , на температурном диапазоне  $\langle 5000 \div 30000 \rangle$  показано на рис.4.8.21.

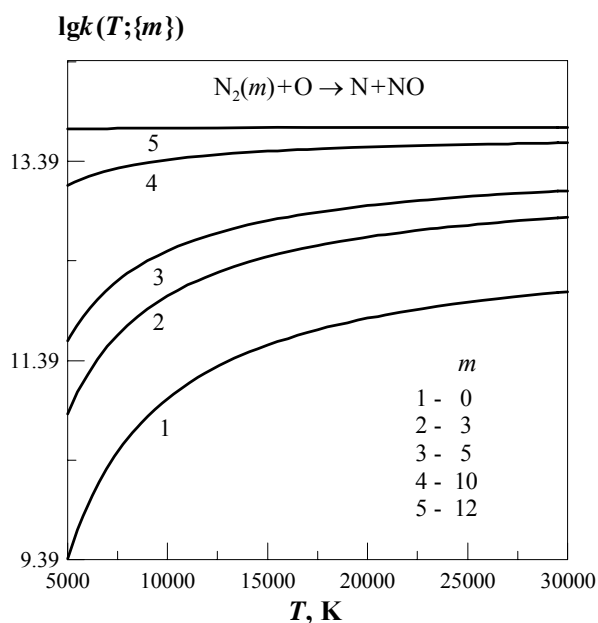


Рис.4.8.21

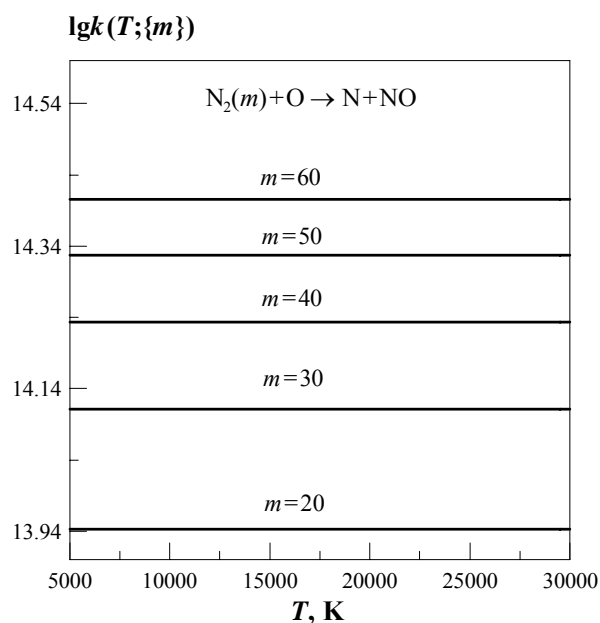


Рис.4.8.22

Поведение константы скорости этой же реакции при  $m > m_{eff}$ ,  $\{m\} = 20, 30, 40, 50, 60$  показано на рис.4.8.22.

Для второй реакции при  $m \leq m_{eff}$  получаем:  $k'(T) = C_W(m+1)T$ , так что при  $m > m_a^a = 2$  будем иметь линейную по  $T$  зависимость функций семейства  $k(m, T) = C_W(m+1)T$ .

Пусть температурный диапазон остается  $\langle 5000 \div 30000 \rangle$ , а для параметрического списка  $\{m\}$  выберем  $m = 0, 1, 2$ , и далее дадим еще несколько значений  $m > m_a^a$ , вплоть до предельного  $m = m_{max}^a = 54$ :

$\{m\} = 0, 1, 2, 5, 10, 20, 54$ .

На рис.4.8.23 показано поведение семейства  $\lg k(T; \{m\})$  для второй реакции.

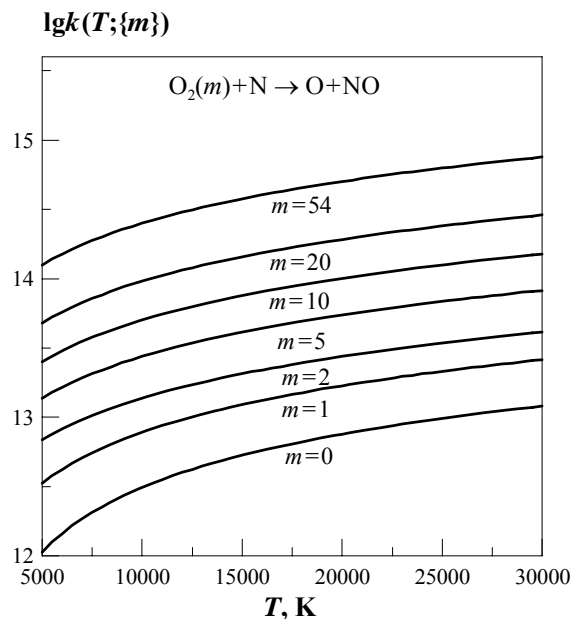


Рис.4.8.23

#### 4.8.5.2 ЦФ 90. Относительный уровневый фактор: $G(m, m^*, T)$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$ ;
- $[G] = \bar{b}/p$ ;
- аргумент целевой функции:  $m$ ;
- параметры целевой функции:  $m^*, T$ ;
- ограничение аргумента  $m$  и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{max}^a$ ;

- замечания:

1. АВ - ангармонический осциллятор Морзе;
2. при  $m > m_{eff}$  экспоненциальный множитель перестает влиять на константу скорости  $k(m, T)$ ; при  $m^* > m_{eff}$  этот множитель не влияет и на  $k(m^*, T)$ ; при  $m > m_{eff}$  и  $m^* > m_{eff}$  отношение констант скорости  $k(m, T) / k(m^*, T)$  не зависит от  $T$  и равно  $(m+1)/(m^*+1)$ .

### Расчетные формулы

В данной модели абсолютный уровневый фактор равен:

$$g(m, T) = \begin{cases} (m+1) \exp\left(\frac{E_m - E_a}{T}\right), & \text{если } E_m \leq E_a, \\ (m+1), & \text{если } E_m > E_a, \end{cases}$$

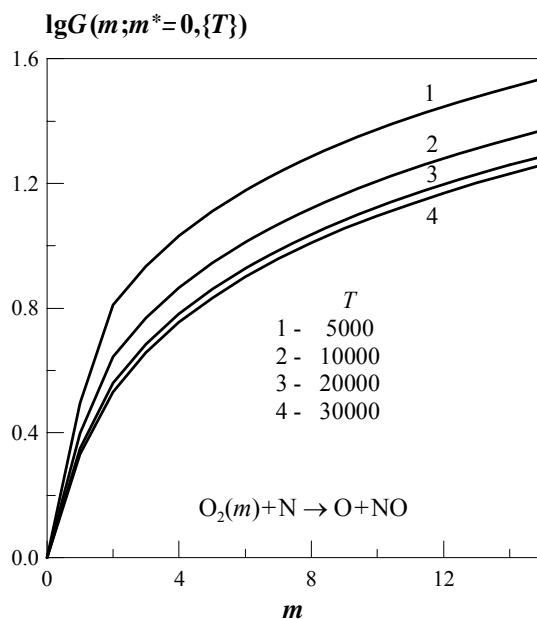
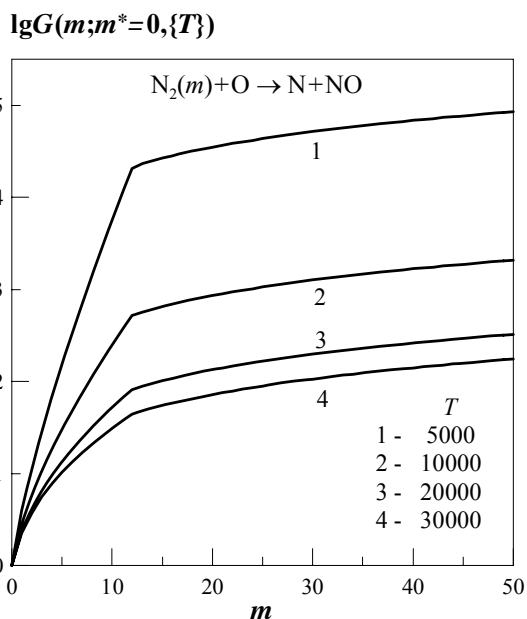
Энергия  $m$ -го колебательного уровня вычисляется по формуле (4.73) для ангармонического осциллятора Морзе, ограничитель  $m_{eff} = m_a^a$ .

### Характерные величины и примеры

Поскольку ограничитель  $m_{eff}$ , определяющий переменную формул, не устанавливает перехода к постоянной величине, то здесь можно задавать любую границу изменения аргумента:  $m_{eff} \leq m_{gr} \leq m_{max}^a$ .

Сначала выберем вариант распределения ролей аргументов функции  $G()$  по первой конструктивной форме (4.70) и будем рассматривать семейство  $G(m; m^*, \{T\})$ , аргументом которого является номер уровня  $m$ , значение параметра  $m^*$  заморожено, а температура представлена параметрическим списком  $\{T\}$ .

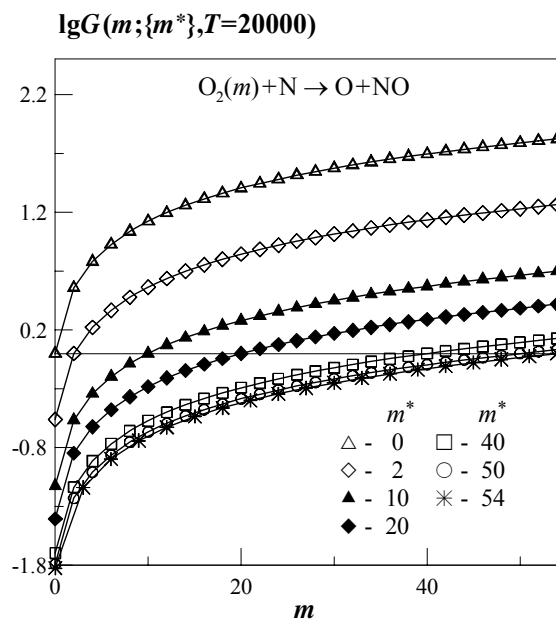
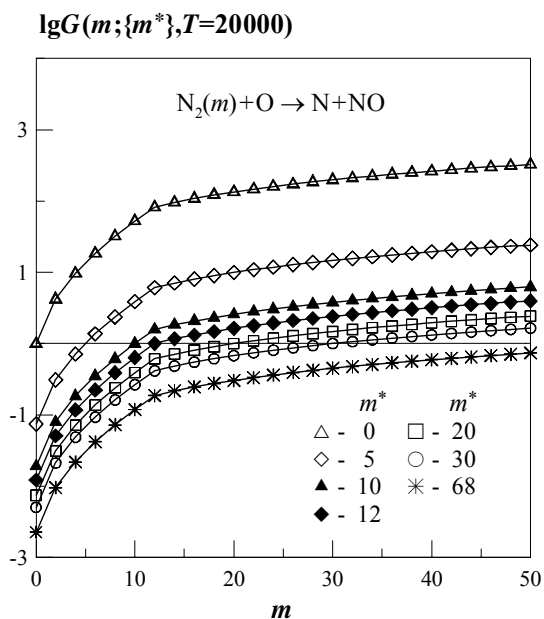
Для реакции  $N_2(m) + O \rightarrow N + NO$  зададим параметрический список  $\{T\} = 5000, 10000, 20000, 30000$  и номер уровня  $m^* = 0$ . Для молекулы  $N_2$  ограничитель  $m_{max}^a = 68$ , для реакции ограничитель  $m_{eff} = m_a^a = 12$ . Выберем ограничитель абсциссы на графике  $m_{gr} = 50$ . На рис.4.8.24 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\})$ ,  $m < 0 \div 50$ . Приведенный пример позволяет заметить перемену наклона линий семейства после  $m = 12$ .



Для реакции  $O_2(m)+N \rightarrow O+NO$  имеем  $m_{eff} = m_a^a = 2$ , поэтому для графика выберем меньшее, чем в предыдущем примере, ограничение аргумента  $m_{gr} = 15$ ; тогда перемена формул при  $m = 2$  будет более заметна. На рис.4.8.25 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\})$  с параметрическим списком  $\{T\} = 5000, 10000, 20000, 30000$ .

Перейдем теперь ко второму способу распределения ролей аргументов функции  $G()$ , определенному второй конструктивной формой (4.71).

Сначала рассмотрим реакцию  $N_2(m)+O \rightarrow N+NO$ . Для аргумента  $0 \leq m \leq m_{gr} \leq m_{max}^a$  выберем одно фиксированное значение температуры  $T = 20000$  и сформируем список  $\{m^*\}$ , учитывая известные величины  $m_a^a = 12$ ,  $m_{max}^a = 68$ :  $\{m^*\} = 0, 5, 10, 12, 20, 30, 68$ . На рис.4.8.26 показано семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 20000)$ .



Вторая конструктивная форма относительного уровневого фактора для реакции  $O_2(m)+N \rightarrow O+NO$  показана на полном диапазоне  $m$ :  $0 \leq m \leq m_{\max}^a = 54$  при фиксированном значении  $T = 20000$ . Параметрический список  $\{m^*\} = 0, 2, 10, 20, 40, 50, 54$  сформирован таким образом, чтобы подробнее была видна картина поведения функций семейства  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 20000)$ . На рис.4.8.27 показано это семейство.

#### 4.8.6 МОДИФИЦИРОВАННАЯ CVCV-МОДЕЛЬ ГОРДИЕЦА ДЛЯ ПРОСТЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

##### Назначение модели

Определение уровневого фактора в константах скорости эндотермических реакций обмена.

##### Метод моделирования

Модифицирование CVCV-моделей на основе относительных значений уровневых констант скорости реакций различных реагентов.

##### Допущения

Применяется экспериментальная информация о параметре, полученном для обратной экзотермической реакции [8].

##### 4.8.6.1 ЦФ 91. Уровневый фактор: $G(m, m^*, T, x_{cv})$

- $[AB(m)+Z \rightarrow A+BZ]$ ;
- $[G] = \text{б/р}$ ;
- аргумент целевой функции:  $m$ ;
- параметры целевой функции:  $m^*, T$ ;  
вычисляемый модельный параметр:  $x_{cv}$  [1];
- ограничение аргумента  $m$  и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{\max}^a$ ;
- замечания:
  1. АВ- ангармонический осциллятор Морзе;
  2.  $m_{\text{eff}} = m_a^a$ ;
  3. для всех исследованных реакций имеется единственное решение  $x_{cv}(T) = \text{const}$  уравнения баланса (4.74) на диапазоне  $-2,5 < x_{cv} < 3,0$ .

##### Расчетные формулы

По определению, уровневая константа скорости обменной реакции по CVCV-модели определяется формулой (4.68). Абсолютный уровневый фактор в этой модели равен

$$g(m, T, x_{cv}) = \begin{cases} \exp\left(E_m \frac{x_{cv}}{\theta} - \frac{E_a - E_m}{T}\right), & \text{если } E_m \leq E_a, \\ \exp\left(E_a \frac{x_{cv}}{\theta}\right), & \text{если } E_m > E_a. \end{cases}$$

Относительный уровневый фактор  $G(m, m^*, T, x_{cv})$  определяется как отношение  $g(m, T, x_{cv}) / g(m^*, T, x_{cv})$ , где  $x_{cv} = x_{cv}(T) = \text{const}$  - модельный параметр, получаемый как решение нелинейного уравнения (4.74).

#### Характерные величины и примеры

В [6] было установлено, что для параметра  $\xi_v < 0,5$  значения модельного параметра  $x_{cv}$  отрицательны, для  $\xi_v > 0,5$  - положительны, для  $\xi_v = 0,5$  параметр  $x_{cv} = 0$ .

Ниже для большого набора реакций приводятся значения параметров  $x_{cv}$  - для ЦФ91 и  $\lambda$  - для ЦФ92.

Реакция	$\xi_v$	$x_{cv}$	$\lambda$
BaCl(m)+K→Ba+KCl	0.40	-1.0977	-0.0932
CO(m)+S→O+CS	0.74	2.9028	-0.1940
CO(m)+SO→O+OCS	0.10	-6.6941	-
CO(m)+F <sub>2</sub> →O+CF <sub>2</sub>	0.16	-5.0997	-
DF(m)+Br→F+DBr	0.61	1.0133	-0.1950
DF(m)+H→F+HD	0.63	1.0720	-0.2622
DF(m)+Cl→F+DCl	0.57	0.5648	-0.2238
DF(m)+D→F+D <sub>2</sub>	0.66	1.3413	-0.2828
DF(m)+F→D+F <sub>2</sub>	0.62	1.2730	-0.1212
DF(m)+ND <sub>2</sub> →F+ND <sub>3</sub>	0.53	0.2403	-
DCl(m)+I→Cl+DI	0.71	2.0705	-0.3173
DCl(m)+Cl→D+Cl <sub>2</sub>	0.40	-0.9796	-0.0914
HBr(m)+Br→H+Br <sub>2</sub>	0.55	0.4521	-0.1789
HBr(m)+Cl→H+BrCl	0.58	0.6472	-0.2479
HBr(m)+I→Br+HI	0.55	0.3011	-0.3119
HBr(m)+SF <sub>5</sub> →H+SF <sub>5</sub> Br	0.33	-1.6209	-
HCl(m)+Cl→H+Cl <sub>2</sub>	0.39	-1.0134	-0.0886
HCl(m)+Br→Cl+HBr	0.50	0.0	-0.2551
HCl(m)+Br→H+BrCl	0.55	0.4522	-0.1655
HCl(m)+I→H+ICl	0.61	1.0514	-0.1767
HCl(m)+I→Cl+HI	0.7	1.7252	-0.3137
HCl(m)+NO→H+NOCl	0.41	-0.8780	-
HCl(m)+F→H+ClF	0.42	-0.6938	-0.1167
HF(m)+H→F+H <sub>2</sub>	0.66	1.2036	-0.2719
HF(m)+D→F+HD	0.59	0.6567	-0.2307
HF(m)+F→H+F <sub>2</sub>	0.52	0.1968	-0.0886
HF(m)+Cl→H+ClF	0.61	1.0514	-0.1406
HF(m)+Cl→F+HCl	0.54	0.2887	-0.2032
HF(m)+Br→F+HBr	0.52	0.1602	-0.1616
HF(m)+Br→H+BrF	0.64	1.3590	-0.1525
HF(m)+I→F+HI	0.58	0.7288	-0.1450
HF(m)+I→H+IF	0.65	1.4112	-0.1748
HF(m)+FO→H+F <sub>2</sub> O	0.32	-1.8511	-

$\text{HF}(m)+\text{OH}\rightarrow\text{F}+\text{H}_2\text{O}$	0.50	0.0	-
$\text{HF}(m)+\text{HO}_2\rightarrow\text{F}+\text{H}_2\text{O}_2$	0.50	0.0	-
$\text{HF}(m)+\text{SF}_4\rightarrow\text{H}+\text{SF}_5$	0.14	-4.9971	-
$\text{IF}(m)+\text{CH}_3\rightarrow\text{F}+\text{CH}_3\text{I}$	0.15	-4.0693	-
$\text{N}_2(m)+\text{O}\rightarrow\text{N}+\text{NO}$	0.25	-2.9509	-0.0022
$\text{NO}(m)+\text{O}\rightarrow\text{N}+\text{O}_2$	0.77	2.9795	-0.3692
$\text{NO}(m)+\text{H}\rightarrow\text{N}+\text{OH}$	0.961	12.1301	-0.8061
$\text{NO}(m)+\text{O}_2\rightarrow\text{O}+\text{NO}_2$	0.628	1.3002	-
$\text{NO}(m)+\text{NO}\rightarrow\text{N}+\text{NO}_2$	0.348	-1.6806	-
$\text{O}_2(m)+\text{NO}\rightarrow\text{O}+\text{NO}_2$	0.673	1.8466	-
$\text{OH}(m)+\text{O}_2\rightarrow\text{H}+\text{O}_3$	0.91	6.9432	-
$\text{OH}(m)+\text{ClO}\rightarrow\text{H}+\text{ClO}_2$	0.37	-1.0720	-

Рассмотрим сначала вариант распределения ролей аргументов функции  $G()$ , определенный первой конструктивной формой (4.69), т.е. для аргумента  $m$  будем задавать одно фиксированное значение параметра  $m^*$  и формировать параметрический список  $\{T\}$ .

Выберем для первого эксперимента реакцию с  $\xi_v > 0,5$ :  $\text{NO}(m)+\text{O}\rightarrow\text{N}+\text{O}_2$ ,  $\xi_v = 0,77$ . Решая уравнение (4.76) (см. ниже в подразделе 4.8.7.1 на стр. 27), находим параметр  $x_{cv} = 0,42565$ , который участвует в определении абсолютных уровневых факторов  $g_m$  и  $g_{m^*}$ . Ограничитель номера уровня  $m_{\max}^a$  для колебательно возбужденной молекулы  $\text{NO}(m)$  равен  $m_{\max}^a = 2m_{\max}^h = 58$ . Ограничитель номера уровня  $m_a^a = 8$  для данной реакции оценивается в результате расчета, а из определения абсолютного уровневого фактора  $g(m, T, x_{cv})$  следует также величина ограничителя  $m_{\text{eff}} = m_a^a = 8$ . Это означает, что и в абсолютных уровневых факторах  $g_m$ ,  $g_{m^*}$ , и в относительном факторе  $G = g_m/g_{m^*}$  перемена формул происходит при  $m = 8$ , и далее с ростом  $m$  для каждого значения  $T$  из списка  $\{T\}$  будет установлено соответствующее значение  $G$ , не зависящее от  $m$ . Имея в виду величину  $m_{\max}^a = 58$ , зададим ограничитель абсциссы для графика  $m_{gr} = 50$ , назначая его по условию  $m_{\text{eff}} < m_{gr} \leq m_{\max}^a$ . Далее задается параметр  $m^*$ ,  $0 \leq m^* \leq m_{\max}^a$ , и формируется параметрический список  $\{T\}$ , например,  $\{T\} = 3000, 4000, 5000, 6000$ . Для выбранной реакции на рис. 4.8.28 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\}, x_{cv} = 0,42565)$ .

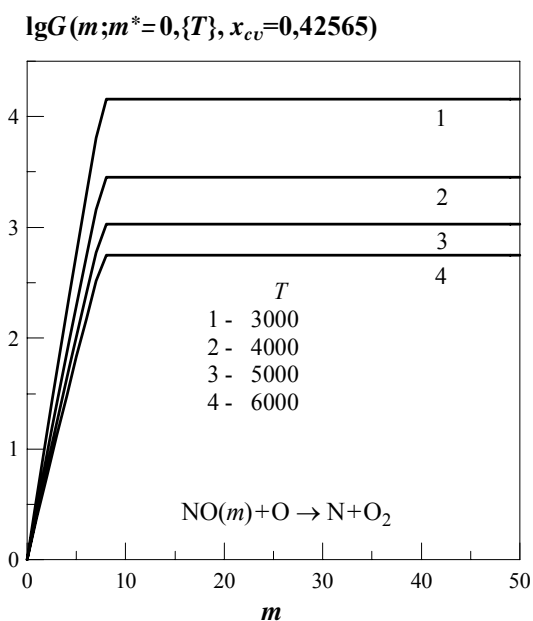


Рис.4.8.28

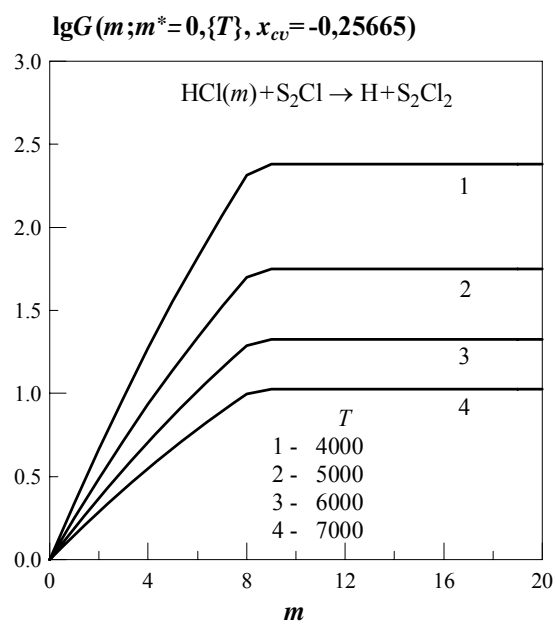


Рис.4.8.29

Возьмем другую реакцию с параметром  $\xi_v < 0,5$  и посмотрим, как для нее будут расположены функции  $G(m; m^*, \{T\}, x_{cv})$ .

Выберем, например, реакцию  $\text{HCl}(m) + \text{S}_2\text{Cl} \rightarrow \text{H} + \text{S}_2\text{Cl}_2$  с параметром  $\xi_v = 0,32$ ; оцениваем ограничители номеров уровней  $m_{\max}^a = 24$ ,  $m_{\text{eff}} = m_a^a = 8$  и задаем ограничитель абсциссы на графике  $m_{gr} = 20$ . Далее, решая уравнение (4.76), находим отрицательный модельный параметр  $x_{cv} = -0,25665$ . Затем, как и в предыдущем примере, формируется параметрический список  $\{T\}$ , например  $\{T\} = 4000, 5000, 6000, 7000$ , задается замороженное значение параметра  $m^*$ , например,  $m^* = 0$ . Полученное семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T\}, x_{cv} = -0,25665)$  показано на рис.4.8.29.

Рассмотрим еще один пример по первой конструктивной форме. Пусть замороженный параметр  $m^* > m_{\text{eff}}$ , а семействообразующим параметром по-прежнему будет  $T$ . Возьмем реакцию  $\text{N}_2(m) + \text{O} \rightarrow \text{N} + \text{NO}$ , для нее модельный параметр  $\xi_v = 0,25$ , ограничитель  $m_{\max}^a = 2 m_{\max}^h = 68$ . Оцениваем ограничитель  $m_{\text{eff}} = m_a^a = 12$ , устанавливаем замороженный параметр  $m^* = 13$  и ограничитель абсциссы графика  $m_{gr} = 20$ . Далее решаем уравнение (4.76), находим модельный параметр  $x_{cv} = -0,26828$ , задаем параметрический список  $\{T\} = 5000, 6000, 7000, 8000$  и получаем семейство  $\lg G(m; m^* = 13, \{T\}, x_{cv} = -0,26828)$ , показанное на рис.4.8.30.

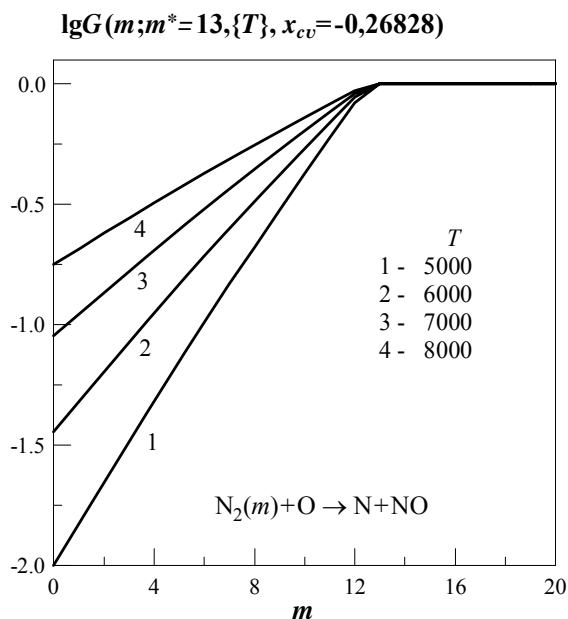


Рис.4.8.30

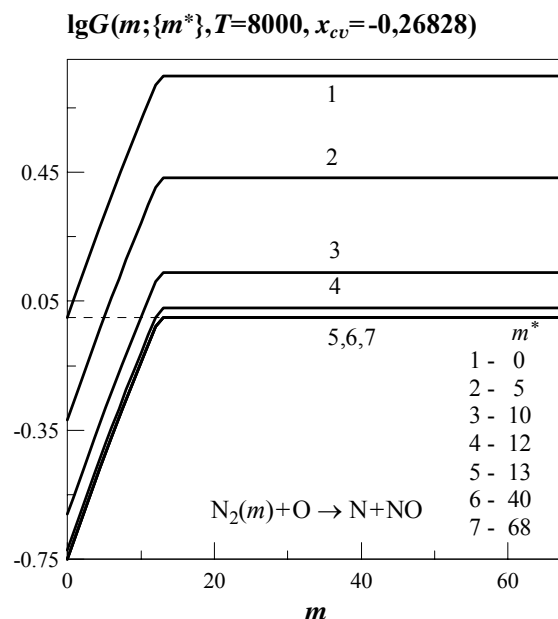


Рис.4.8.31

И, наконец, для распределения ролей аргументов по второй конструктивной форме (4.71) рассмотрим семейство  $G(m; \{m^*\}, T = const, x_{cv})$  для той же реакции  $N_2(m) + O \rightarrow N + NO$ . Выберем фиксированное значение температуры, например,  $T = 8000$  и сформируем список параметра  $\{m^*\}$  таким образом, чтобы в него вошли значения как до  $m_{eff}$ , так и после  $m_{eff}$ . На рис.4.8.31 показано семейство  $lg G(m; \{m^*\}, T = 8000, x_{cv} = -0,26828)$  на полном диапазоне  $m < 0 \div 68 >$  при  $\{m^*\} = 0, 5, 10, 12, 13, 40, 60$ .

## 4.8.7 λ-МОДЕЛЬ ПОЛЛАКА-ГОРДИЕЦА ДЛЯ ПРОСТЫХ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

### Назначение модели

Определение уровневой константы скорости простой обменной эндотермической реакции с участием двухатомных молекул в прямом и обратном направлениях.

### Метод моделирования

Применение теоретико-информационного приближения при использовании данных о плотности энергетических состояний и полной энергии системы сталкивающихся частиц, а также о вкладе колебательной энергии в реакцию [1, 9].

### Допущения

Известна доля энергии, идущая на возбуждение колебаний образующихся молекул-продуктов реакции.

#### 4.8.7.1 ЦФ 92. Модельный коэффициент для константы скорости: $\lambda(T)$

- $[AB(m) + C \rightarrow A + BC]$ , C - атом;
- $\lambda(T)$  - безразмерный модельный коэффициент, определяемый из уравнения детального баланса уровневых констант прямой (с уровня  $m$ ) и обратной (на уровень  $m$ ) реакций [7];

- $[\lambda] = \text{б/р}$ ;
- аргумент целевой функции:  $T$ ;
- параметры целевой функции: нет;
- ограничение аргумента: решение основного уравнения баланса для предварительно исследованной реакции (см. ЦФ 91) существует для температур  $T$  от 200К до 10000÷20000К;
- замечания:
  1. рассматриваются только эндотермические реакции простого обмена, в которых невозбужденной частицей является атом;
  2. молекула АВ моделируется гармоническим осциллятором;
  3. при решении нелинейного уравнения баланса, определяющего модельный коэффициент  $\lambda$ , начальный интервал поиска единственного корня при любом значении  $T$ :  $-3 < \lambda(T) < 3,75$ .

### Расчетные формулы

Для вычисления модельного коэффициента  $\lambda(T)$  решается уравнение, выводимое из уравнения баланса (4.74) при подстановке в него константы скорости, определяемой  $\lambda$  - моделью [1], в предположении, что молекула АВ моделируется гармоническим осциллятором:

$$\xi_v m_a^h = \frac{\sum_0^{m_a^h} m P(\lambda, \Delta_m) \exp[(1-\lambda)\Delta_m - mr]}{\sum_0^{m_a^h} P(\lambda, \Delta_m) \exp[(1-\lambda)\Delta_m - mr]}, \quad (4.76)$$

где

$$P(\lambda, \Delta_m) = L[12 + 6L + 2L^2 - (6 + 2L)\Delta_m + \Delta_m^2],$$

$$L = \frac{1}{1-\lambda}, \quad \Delta_m = \frac{E_m - E_a}{T} \approx mr - b^h,$$

$\lambda$  – модельный коэффициент, вычисляемый для каждого значения температуры,  $r = \theta/T$ ,  $b^h = r m_a^h$  – безразмерные вспомогательные величины,

$E_m$  – энергия  $m$ -го колебательного уровня, вычисляемая по формуле (4.72) для гармонического осциллятора.

### Характерные величины и примеры

В таблице (см. ЦФ 91) приведены значения модельного коэффициента  $\lambda(T)$  для всех исследованных реакций. Выберем здесь для иллюстрации все реакции, в которых участвует колебательно возбужденная молекула  $\text{HCl}(m)$ . Построим модельные  $\lambda$  -коэффициенты для этих реакций на температурном диапазоне  $<100 \div 5100>$ . На рис.4.8.32 совместно показаны все шесть линий для выбранных реакций, и для анализа приведены соответствующие значения параметров  $\xi_v$ .

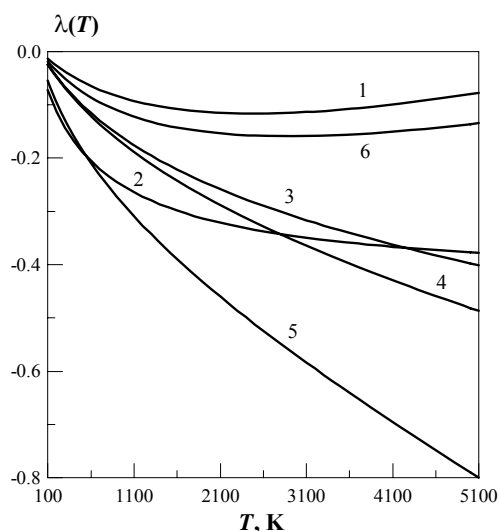


Рис.4.8.32

		$\xi_v$
1	$\text{HCl}(m)+\text{Cl} \rightarrow \text{H}+\text{Cl}_2$	0,39
2	$\text{HCl}(m)+\text{Br} \rightarrow \text{Cl}+\text{HBr}$	0,50
3	$\text{HCl}(m)+\text{Br} \rightarrow \text{H}+\text{BrCl}$	0,55
4	$\text{HCl}(m)+\text{I} \rightarrow \text{H}+\text{ICl}$	0,61
5	$\text{HCl}(m)+\text{I} \rightarrow \text{Cl}+\text{HI}$	0,67
6	$\text{HCl}(m)+\text{F} \rightarrow \text{H}+\text{ClF}$	0,42

В заключение следует отметить большую чувствительность получающихся модельных коэффициентов  $\lambda(T)$  к погрешности параметра  $\xi_v$ . Если этот параметр для некоторой реакции измерен в физическом эксперименте с точностью порядка  $\pm 10\%$ , то максимальные отклонения получаемых расчетных линий  $\lambda(T)$  могут достигать 200% и более, и это отклонение обычно растет с ростом  $T$ .

#### 4.8.7.2 ЦФ 93. Относительный уровневый фактор: $G(m, m^*, T, \lambda(T))$

- $[\text{AB}(m)+\text{C} \rightarrow \text{A}+\text{BC}]$ ;
- $[G]=b/p$ ;
- аргумент целевой функции:  $m$ ;
- параметры целевой функции:  $m^*, T$ ;
- вычисляемый модельный параметр:  $\lambda(T)$ ;
- ограничения:
  1. аргумента и параметра  $m^*$ :  $0 \leq m, m^* \leq m_{\max}^a$ ;
  2. ограничение параметра  $T$  не указано, но фактически оно определяется существованием корня уравнения (4.76) для модельного параметра  $\lambda(T)$ ; для использования ЦФ 93 можно сначала проверить диапазоны существования коэффициента  $\lambda(T)$  посредством ЦФ 92;
- замечания:
  1. рассматриваются только эндотермические реакции простого обмена, в которых невозбужденным реагентом является атом;
  2. молекула АВ - ангармонический осциллятор Морзе;
  3. при построении графика семейства  $G()$  следует указывать желаемое ограничение абсциссы графика  $m_{gr}$ ,  $m_{eff} < m_{gr} \leq m_{\max}^a$ ;
  4. для всех реакций, представленных в таблице (ЦФ 91), при температурах  $<200 \div 10000>$  имеется единственное решение  $\lambda(T)$  на диапазоне  $-3 < \lambda < 3,75$ .

#### Расчетные формулы

По определению, абсолютный уровневый фактор

$$g(m, T, \lambda) = \begin{cases} P(\lambda, \Delta_m) \exp[(1 - \lambda)\Delta_m], & \text{если } E_m \leq E_a, \\ Q(\lambda, \Delta_m) \exp(-|\lambda|\Delta_m), & \text{если } E_m > E_a, \end{cases}$$

$$P(\lambda, \Delta_m) = L[12 + 6L + 2L^2 - (6 + 2L)\Delta_m + \Delta_m^2],$$

$$Q(\lambda, \Delta_m) = 12(L + |l|) + 6(L^2 + l^2) + 2|l|^3 + 2L^3 - |l|[12 + 6|l| + 2l^2 + (6 + 2|l|)\Delta_m + \Delta_m^2],$$

$$l = \frac{1}{\lambda}, \quad L = \frac{1}{1 - \lambda}, \quad \Delta_m = \frac{E_m - E_a}{T}.$$

### Характерные величины и примеры

Рассмотрим сначала распределение ролей аргументов фактора  $G$ . Согласно первой конструктивной форме (4.70): аргументом будет номер колебательного уровня  $m$ , простым параметром - номер колебательного уровня  $m^*$ , семействообразующим параметром  $\{T\}$  - температура и вместе с ней -  $\{\lambda(T)\}$ .

Выберем для вычислительного эксперимента реакцию  $\text{CO}(m) + \text{S} \rightarrow \text{O} + \text{CS}$  ( $\xi_v = 0,74$ ,  $m_a^a = 15$ ,  $m_{\max}^a = 84$ ). На рис.4.8.33 показано семейство  $\lg G(m; m^* = 0, \{T, \lambda(T)\})$ .

	$\{T\}$	$\lambda$
1	5000	-0,61988
2	6000	-0,70573
3	7000	-0,78831
4	8000	-0,86847
5	9000	-0,94678
6	10000	-1,02362

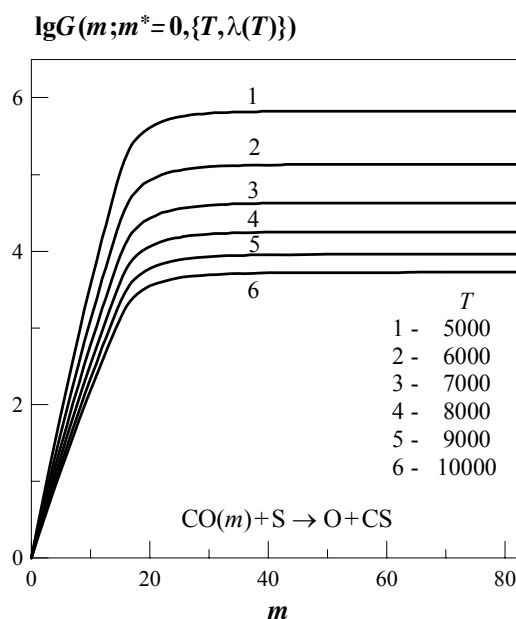


Рис.4.8.33

Перейдем к распределению ролей аргументов функции  $G()$  по второй конструктивной форме (4.71): аргументом остается номер уровня  $m$ , значения  $T$  и  $\lambda(T)$  фиксированы, а семействообразующий список составим для параметра  $m^*$ .

Возьмем для примера реакцию  $\text{DCl}(m) + \text{Cl} \rightarrow \text{D} + \text{Cl}_2$  ( $\xi_v = 0,4$ ;  $m_{\max}^h = 17$ ). Для представления семейства получаем ограничитель  $m_{\max}^a = 34$ , другие ограничители номеров уровня в данной модели не играют заметных ролей. Зададим фиксированное значение  $T = 3000$  и найдем значение модельного параметра  $\lambda(T = 3000) = -0,11821$ . Составим параметрический список  $\{m^*\}$ , учитывая оценку ограничителя  $m_{\max}^a = 34$ . Семейство  $\lg G(m; \{m^*\}, T = 3000, \lambda = -0,11821)$  на диапазоне аргумента  $m < 0 \div 34 >$ , где список  $\{m^*\} = 0, 5, 9, 15, 20, 30, 34$ , показано на рис.4.8.34.

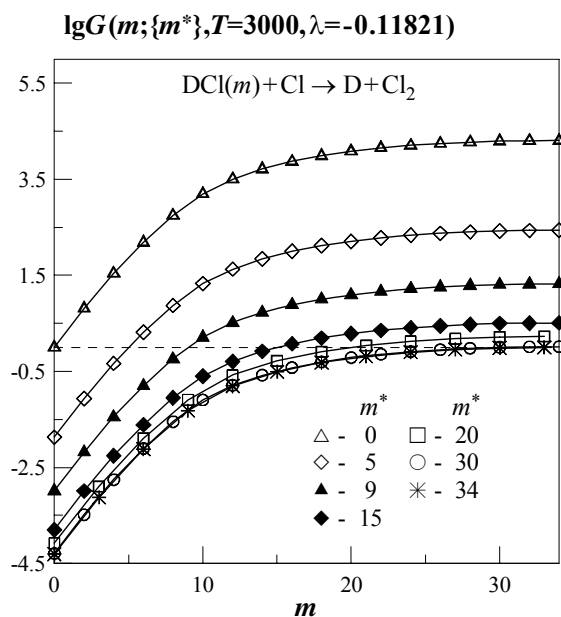


Рис.4.8.34

## Литература

1. Б.Ф.Гордиец, С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Э.А. Ковач //Константы скорости химических реакций, протекающих через колебательно возбужденные состояния реагентов. Хим. физика. 2004. Т.23, №1, с.9.
2. Ибрагимова Л.Б.,Смехов Г.Д.,Шаталов О.П.//Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях. МЖГ №1.1999.
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. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.//Вычислительные методы в химической кинетике. М.:Наука.1984.
5. Warnatz J.,Riedel U.,Schmidt R.//in: Advanced in Hypersonic Flows.Vol.2: Modeling Hypersonic Flows. Birhauser, Boston, 1992.
6. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Гордиец Б.Ф.//Уровневые константы скорости физико-химических процессов в газе.Отчет НИИМ МГУ № 4616.2002
7. Pollak E.//Chem.Phys.1977.Vol.22.P.151
8. Васильев Г.К., Макаров Е.Ф., Тальрозе В.Л.//Химия плазмы. М.: Энергоиздат. 1982. Вып.9. С.3–80.
9. И.К. Дмитриева, В.А. Зеневич.//Хим. физика. 1984. Т.3, №8, с. 1075.

Статья поступила в редакцию 10 июня 2010 г.