

УДК 533.6

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ****С.А. Лосев***НИИМеханики МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

losev@imec.msu.ru

**Аннотация**

Рассматриваются основные понятия, подходы и уравнения газовой динамики ламинарных течений реагирующих газов. Приводятся общие описания и классификация физико-химических процессов, протекающих в условиях термической неравновесности. Комментируются соотношения уровневой и модовой кинетики для внутренних степеней свободы молекул, а также двухтемпературные и уровневые модели химических реакций. Представлены примеры уровневых и модовых аппроксимаций результатов расчета колебательной температуры молекулярных компонентов газовых сред. Обсуждается необходимость учета роли термической неравновесности при моделировании реальных процессов.

**PHYSICAL-CHEMICAL PROCESSES IN THERMAL NONEQUILIBRIUM GASES**

The basic concepts, approaches, and the equations for laminar gas dynamics flows of reacting gases is presented. A general description and classification of physical and chemical processes occurring in thermal non equilibrium are provided. Ratios of level and mode kinetics for particles internal degrees of freedom, as well as two temperature and level models of chemical reactions are commented. The examples of selection of possible level and mode approximations are presented. The need to consider the role of thermal non equilibrium in the simulation of real processes is discussed.

**1. Введение**

Термически неравновесный газ – это газ, в котором отсутствует равновесие между различными степенями свободы частиц – молекул и атомов как при протекании химических и плазмохимических реакций (реагирующий газ), так и без химических превращений (релаксирующий газ)\*. Значительное нарушение равновесия происходит при сильном и резком воздействии на газ, например –

– в ударных волнах;

---

\* При описании состояния газа термин «термическое» соответствует понятию «тепловое» состояние, которое определяется энергией газа.

- при сверхзвуковом течении в соплах и струях, в пограничных слоях;
- при интенсивном горении, детонации и взрывах;
- при образовании и реализации активных сред в различных лазерах и воздействии на газ лазерного излучения;
- при воздействии на газ электрических разрядов различного типа.

Моделирование физико-химических процессов в термически неравновесном газе имеет значение при решении разнообразных практических задач:

1. Прикладные аэрофизические задачи при движении летательных аппаратов – влияние физико-химических процессов в ударных волнах, в том числе – неравновесного излучения.
2. Протекание физико-химических термически неравновесных процессов в технологических установках различных конструкций при использовании в задачах энергетики, двигателестроения и химических технологиях.
3. Реализации конструкций сопел реактивных двигателей, аэродинамических труб, с применением струйных и других газодинамических устройств.
4. Прикладные применения физики плазмы в технологических разработках при решении задач электротехники, электроники и плазмохимии.
5. Применение существенно неравновесных систем с применением физики молекулярных лазеров, реализующих уровневую кинетику термически-неравновесных процессов.
6. Эффективное использование процессов горения различных (в том числе водородно-кислородных) топлив, образования и протекания детонации с применением в различных технологических устройствах (например – в двигательных установках).

## **2. Общие определения**

***Релаксирующий газ*** – газ, в котором протекают процессы релаксации.

***Реагирующий газ*** – газ, в котором происходят химические реакции.

***Равновесное состояние среды*** – стационарное состояние, не обусловленное воздействием внешних процессов, т.е. состояние, в которое спустя то или иное время приходит среда, изолированная от внешних воздействий или находящаяся в контакте с термостатом.

***Неравновесное состояние среды*** – состояние, в котором определяющие среду параметры (например – температура, концентрации компонент, заселенности энергетических

уровней и т.п.) не зависят от времени; это состояние устанавливается в среде тогда, когда постоянно действующие внешние условия препятствуют достижению равновесия.

**Химически равновесный и неравновесный газ** характеризуется соответственно – наличием или отсутствием химического равновесия в газе.

**Термически равновесный и неравновесный газ** характеризуется соответственно – наличием или отсутствием равновесия внутри и между различными степенями свободы частиц, участвующих в протекающих в газе процессах. К числу степеней свободы помимо поступательных относятся вращательные и колебательные – для молекул и молекулярных ионов и электронные – для атомов, молекул и ионов. Химически неравновесный газ может быть также термически неравновесным.

Моделирование термически неравновесного газа основано на триаде физических объектов: ЧАСТИЦЫ (электроны и атомы, молекулы, ионы в различных состояниях), ПРОЦЕССЫ (результаты взаимодействия частиц при столкновениях), СРЕДА (совокупность множества частиц и протекающих процессов). Модели этих объектов представляются на трех уровнях (ФИЗИКА–МАТЕМАТИКА–ИНФОРМАТИКА):

- **физическая модель** формируется в виде образов, представлений и допущений при описании частиц, процессов и среды;
- **математическая модель** включает набор переменных для описания исследуемых объектов, формулы, соотношения и уравнения, связывающие эти переменные и входящие в них параметры и коэффициенты;
- **информационная модель** дает структурированное представление элементов информации и связей между ними, реализующее физическую и математическую модели предметной области, что необходимо для обеспечения накопления, обработки и применения информации в интересах пользователя.

При описании процессов в термически неравновесном газе здесь и далее предполагается, что распределение молекул по поступательным и вращательным степеням свободы частиц близко к равновесному с температурой  $T$ , поскольку эти степени свободы быстро приближаются к равновесию (см. главу Т – "Поступательная релаксация" в справочнике [2]). Так, в ударных волнах равновесие по поступательным степеням свободы устанавливается после нескольких столкновений. Таким образом, основными рассматриваемыми здесь процессами являются колебательный и электронный энергообмен в реагирующих и релаксирующих газах.

В зависимости от величины числа Кнудсена  $Kn = l/L$ , где  $l$  – средняя длина свободного пробега частиц между столкновениями;  $L$  – характерный линейный размер в решаемой задаче газовой динамики, газ может быть разреженным – если  $Kn \geq 1$ ,  $l \geq L$ , либо быть в переходной области – при  $Kn < 1$ ,  $l < L$ , или представлять сплошную среду – при,  $Kn \ll 1$ ,  $l \ll L$ . Далее здесь газ рассматривается как сплошная среда на макроскопическом уровне описания, и в математической модели используются переменные, характеризующие количество (концентрацию) частиц различных компонентов, возможно – в тех или иных состояниях. Другие формы описания среды на макроскопическом, кинетическом и микроскопическом уровнях указаны в общем разделе справочника [2].

Газ может быть описан в различных приближениях по степени обоснованности (дискурсивности) моделирования и адекватности реальности, начиная с наиболее простого представления **совершенного газа**, в котором предполагается независимо от протекающих процессов постоянное значение теплоемкости. Теплоемкость есть отношение полученного телом количества теплоты к произошедшему при этом изменению температуры тела. При нагревании единицы массы газа на один градус при постоянном давлении удельная\* теплоемкость составляет величину  $c_p$ , при постоянном объеме - величину  $c_v$ .

Приняты следующие приближения описания газа:

Тип газа	Определяющее свойство	Область применения
• Совершенный газ	газ постоянной теплоемкости	упрощенное рассмотрение задач газовой динамики
• Химически равновесный газ	закон действующих масс в химической термодинамике	применение соотношений химической термодинамики
• Химически неравновесный газ	однотемпературная физико-химическая кинетика	применение моделей однотемпературной физико-химической кинетики
• Термически неравновесный газ (в модовом рассмотрении)	многотемпературная физико-химическая кинетика	применение моделей многотемпературной физико-химической кинетики
• Термически неравновесный газ (в уровневом рассмотрении)	уровневая физико-химическая кинетика	применение моделей уровневой физико-химической кинетики

Для обоснованного и целесообразного описания процессов в газах необходимо применение так называемых распределений Максвелла и Больцмана.

\* - удельная величина определяется по отношению к единице массы вещества

Распределение Максвелла демонстрирует распределение частиц по скоростям и энергиям движения в соотношениях

– по скоростям движения частиц  $u$  :

$$dN(u) = N \cdot f(u) du$$

$$f(u) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} u^2 \exp\left( -\frac{mu^2}{2kT} \right) \quad \begin{array}{l} \text{– для абсолютных значений} \\ \text{скоростей } u \end{array}$$

$$f(u) = 4\pi \left( \frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} u^2 \exp\left( -\frac{\mu u^2}{2kT} \right) \quad \begin{array}{l} \text{– для относительных значений} \\ \text{скоростей } u \end{array}$$

– по энергиям движения частиц  $\varepsilon$  :

$$dN(\varepsilon) = N \cdot f(\varepsilon) d\varepsilon \quad f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{\varepsilon}}{(kT)^{3/2}} \exp\left( -\frac{\varepsilon}{kT} \right)$$

$$\varepsilon = \begin{cases} mu^2/2 & \text{– для абсолютных значений скоростей } u \\ \mu u^2/2 & \text{– для относительных значений скоростей } u \end{cases}$$

$$\mu \quad \begin{array}{l} \text{– приведенная масса сталкивающихся частиц } i, j \\ \mu = m_i m_j / (m_i + m_j) \end{array}$$

$$u \quad \text{– скорость движения частиц}$$

$$\varepsilon \quad \text{– энергия относительного движения частиц}$$

$$k \quad \text{– постоянная Больцмана } 1.38 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/град}$$

Распределение Больцмана

– для заселенности  $N_i$   $i$ -го уровня энергии

- относительно заселенности  $N_0$  основного уровня энергии  $E_0$  :

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp[-(E_i - E_0)/kT]$$

- относительно общего числа частиц  $N$  данного вида

$$\frac{N_i}{N} = g_i \exp[-E_i/kT] / Q \quad Q = \sum g_i \exp(-E_i/kT)$$

Распределения Максвелла и Больцмана определяют температуру рассматриваемой системы. В равновесном состоянии температуры различных степеней свободы – поступательных, вращательных, колебательных, электронных – одинаковы. В неравновесных систе-

мах, состоящих из подсистем указанных степеней свободы частиц, единая температура отсутствует. Если в какой-либо подсистеме распределение по скоростям или энергиям с определенной степенью точности можно аппроксимировать максвелловской или больцмановской функциями, то эти функции будут определять температуры соответствующих степеней свободы:

**Поступательная температура** (температура газа, температура поступательных степеней свободы)

Статистически равновесное распределение частиц по скоростям и энергиям поступательного движения частиц

величина  $T$  в распределении Максвелла – см. выше

**Вращательная температура** (температура вращательных степеней свободы)

Статистически равновесное распределение молекул по вращательной энергии

величина  $T_r$  в распределении Больцмана для заселенности  $N_i^r$  вращательных уровней  $i$  :

$$\frac{N_i^r}{N_0^r} = \frac{g_i^r}{g_0^r} \exp\left(-\frac{E_i^r}{kT_r}\right) \quad \frac{N_i^r}{N^r} = g_i^r \exp\left(-\frac{E_i^r}{kT_r}\right) / Q(T_r)$$

**Колебательная температура** (температура колебательных степеней свободы) двухатомных молекул

Статистически равновесное распределение молекул по колебательной энергии

величина  $T_v$  в распределении Больцмана для заселенности  $N_i^v$  колебательных уровней  $i$  :

$$\frac{N_i^v}{N_0^v} = \frac{g_i^v}{g_0^v} \exp\left(-\frac{E_i^v}{kT_v}\right) \quad \frac{N_i^v}{N^v} = g_i^v \exp\left(-\frac{E_i^v}{kT_v}\right) / Q(T_v)$$

Для многоатомных молекул возможно наличие различных колебательных температур  $T_{v,j}$  различных колебательных мод  $j$  (см. пример в описании модели С.26, [1] стр. 302). Температуры распределения частиц других подсистем даны в [1] (стр.45) и [3].

Выражения для статистических сумм  $Q_r, Q_v$  и средней энергии частиц в газе указаны ниже:

**Статистические суммы**

– в общем представлении:

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$$

– по поступательному движению частиц:

$$Q_i(T) = V \left( 2\pi m k T / h^2 \right)^{3/2}$$

– по вращению молекул:

$$Q_r(T) = \begin{cases} \frac{kT}{\sigma_s h B} = \frac{2T}{\sigma_s \theta_r} & \text{– для линейных молекул} \\ \frac{1}{\sigma_s} \sqrt{\frac{\pi}{A \cdot B \cdot C} \left( \frac{kT}{h} \right)^3} & \text{– для нелинейных молекул} \end{cases}$$

– по колебаниям молекул:

$$Q_v(T) = \begin{cases} [1 - \exp(-h\nu_0/kT)]^{-1} = [1 - \exp(-\theta_v/T)]^{-1} & \text{– для одного невырожденного гармонического осциллятора} \\ \prod_{i=1}^m [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^{-d_i} & \text{– для многоатомной молекулы с вырождением} \end{cases}$$

$$m = 3N - 5 - \sum_{i=1}^t (d_i - 1) \quad \text{– для линейных молекул}$$

$$m = 3N - 6 - \sum_{i=1}^t (d_i - 1) \quad \text{– для нелинейных молекул}$$

$$Q_v(T) = \frac{1 - \exp(-D_0/T)}{1 - \exp(-D_v/T)} \quad \text{– для обрезанного гармонического осциллятора}$$

– по электронным состояниям атомов и молекул:

$$Q_e(T) = \sum_n g_n \exp(-E_n/kT)$$

– полная статистическая сумма:

$$Q(T) = \begin{cases} Q_t \cdot Q_e & \text{– для атомов и атомарных ионов} \\ Q_t \cdot Q_r \cdot Q_v \cdot Q_e & \text{– для молекул и молекулярных ионов} \end{cases}$$

**Средняя энергия частиц** (в расчете на одну частицу)

– поступательное движение частиц:

$$\varepsilon_t(T) = (3/2)kT$$

– вращение молекул:

$$\varepsilon_r(T) = \begin{cases} kT & \text{– для линейных молекул} \\ (3/2)k & \text{– для нелинейных молекул} \end{cases}$$

– колебания молекул:

$$\varepsilon_v(T) = \begin{cases} k\theta_v [\exp(\theta_v/T) - 1]^{-1} & \text{– для одного невырожденного} \\ & \text{осциллятора} \\ \prod_{i=1}^m d_i k\theta_{vi} [\exp(\theta_{vi}/T) - 1]^{-1} & \text{– для многоатомной молекулы с} \\ & \text{вырождением} \end{cases}$$

– полная энергия частиц:

$$E(T) = \begin{cases} \varepsilon_t + \varepsilon_e & \text{– для атомов и атомарных ионов} \\ \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e & \text{– для молекул и молекулярных ионов,} \end{cases}$$

где  $\varepsilon_e$  – электронная энергия частиц,  $\theta_v$  – характеристическая колебательная температура.

Молекулярные постоянные  $A, B, C, \nu_0, \nu_i$  указаны здесь в единицах  $\text{см}^{-1}$ . Их значения, а также значения

$d_i$  – степень вырождения  $i$ -ой колебательной моды многоатомной молекулы,

$g_n$  – статистический вес электронного состояния  $n$ ,

$E_n$  – уровень электронной энергии,

$\sigma_s$  – число симметрии,

$m$  - количество учитываемых колебательных мод в многоатомной молекуле,

$D_0$  - энергия диссоциации двухатомной молекулы

имеются в [4-7].

При формулировке представленных здесь соотношений были приняты следующие допущения:

1. Все движения частиц по разным степеням свободы протекают независимо друг от друга.

В этом приближении полная энергия частицы  $\varepsilon$  есть сумма энергий  $\varepsilon_j$ , соответствующих всем степеням свободы: поступательным, электронным (для атомов и молекул), вращательным и колебательным (для молекул)  $\varepsilon = \sum \varepsilon_j$ . Полная статистическая сумма

$Q$  при этом мультипликативна:  $Q = \prod Q_j$ .

2. При рассмотрении поступательного движения частиц учитывается малое различие между уровнями поступательной энергии. Средняя величина поступательной энергии вычисляется на основе классического закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Распределение частиц по поступательной энергии предполагается максвелловским с температурой газа  $T$ .

3. Вращательное движение молекулярных частиц описывается моделью жесткого ротатора, при вычислении статистической суммы по вращениям суммирование заменяется интегрированием. Коэффициенты, описывающие вращение в модели жесткого ротатора, отнесены к основному колебательному состоянию молекулы (иона). Для описания колебаний молекул принята модель гармонического осциллятора и в частном случае – модель обрванного гармонического осциллятора, когда колебательная энергия ограничена величиной энергии диссоциации  $D_0$ . Каждое электронное состояние частицы рассматривается и учитывается отдельно. Распределение частиц по уровням вращательной, колебательной и электронной энергии предполагается больцмановским с температурой газа  $T$ .

Рассматриваемый здесь газ является идеальным: это газ, в котором средняя кинетическая энергия движения частиц (атомов, молекул, ионов, электронов) много больше средней потенциальной энергии их взаимодействия, которое происходит только при кратковременных столкновениях.

**Термическое уравнение состояния идеального газа** связывает давление  $p$ , объем  $V$  или плотность  $\rho$ , и температуру  $T$  газа уравнением Клапейрона – Менделеева  $p = \rho RT / \mu$  или  $pV = RT$ , где  $\mu$  – молярная масса (масса одного моля – молекулярный вес);  $R$  – уни-

версальная газовая постоянная. Соотношение между числом частиц  $n$  в единице объема и давлением  $p$  записывается в виде уравнения состояния  $n = p/kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана.

**Для однокомпонентной системы**

$$p = NkT$$

$$p = \rho RT/M \quad p = mN \quad M = mN_A$$

$$p = nRT$$

**для смеси газов, состоящей из**

**$l$  компонентов сорта  $i$**

$$p = \left( \sum_{i=1}^l N_i \right) kT \quad \rho = \sum_{i=1}^l \rho_i$$

$$p = \rho RT/M \quad M = \frac{\sum_{i=1}^l N_i M_i}{\sum_{i=1}^l N_i}$$

$$p = \left( \sum_{i=1}^l \rho_i / M_i \right) RT$$

$$\rho_i = m_i N_i \quad M_i = m_i N_A$$

$$pV = \left( \sum_{i=1}^l n_i \right) RT$$

**Обозначения**

$T$  – температура

$V$  – объем

$p$  – давление

$M$  – масса системы

$N_i$  – число частиц  $i$ -го компонента

$n_i$  – число молей  $i$ -го компонента

$N = \sum N_i$  – полное число частиц

$n = \sum n_i$  – полное число молей

$m$  – масса частиц

$k$  – постоянная Больцмана

$R$  – универсальная газовая постоянная

$N_A$  – число Авогадро

Для идеального газа справедливы законы

**Гей – Люссака**  $V/T = const$  при  $p=const$ ,  $M=const$ ;

**Бойля – Мариотта**  $pV = const$  при  $T=const$ ,  $M=const$ ;

**Шарля**  $P/T = const$  при  $V=const$ ,  $M=const$ .

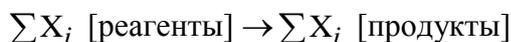
### 3. Описание физико-химических процессов

Кинетический механизм определяется совокупностью процессов, происходящих в рассматриваемой среде.

**Элементарный процесс** – это результат взаимодействия двух или трех частиц при их столкновении, приводящее к изменению состояния и (или) к превращению частиц (в химических реакциях), так как вероятность столкновения в газе одновременно четырех и более частиц очень мала. Элементарный химический процесс – это химическое превращение

компонентов системы, происходящее при одном столкновении, когда взаимодействующие частицы исходных веществ непосредственно превращаются в продукты реакции без образования промежуточных веществ.

**Молекулярная формула** элементарного процесса



где  $X$  – обобщенное обозначение частицы любой атомности, стрелка указывает направление элементарного процесса (от реагентов к продуктам). Например:



**Простой процесс** – это множество одинаковых элементарных процессов, протекающих в некотором объеме газа. Простая химическая реакция – это макроскопическая совокупность однотипных элементарных химических процессов в рассматриваемой системе. Простая химическая реакция может быть стадией в сложной реакции.

**Сложный процесс** – это совокупность разных процессов (стадий) в релаксирующем и реагирующем газах, например – колебательный энергообмен в ударных волнах в воздухе и других смесях, электронный энергообмен в химически реагирующем газе сложного состава, горение метана в воздухе, пиролиз угля и т.п.

**Сложная химическая реакция** – это совокупность нескольких простых химических реакций, связанных друг с другом через реагенты или продукты. Одним из признаков и критериев сложности химической реакции является образование промежуточных веществ в ходе реакции. Промежуточные вещества являются продуктом одной из химических стадий и служат реагентом для других стадий. Присутствие промежуточных веществ в ходе сложной химической реакции указывает на наличие нескольких химических стадий.

**Последовательные стадии сложной химической реакции** – две или больше стадий сложной химической реакции, в которых химический компонент, образующийся в одной стадии, является исходным веществом для другой.

**Параллельные стадии сложной химической реакции** – две или больше стадий химической реакции, в которых в качестве исходного вещества принимает участие один и тот же химический компонент.

**Последовательно-параллельные стадии сложной химической реакции** – две или больше стадий сложной химической реакции, которые по отношению к одному из компонентов являются последовательными и параллельными по отношению к другому из участвующих в этих стадиях компонентов.

**Теплота процесса (реакции)** или тепловой эффект процесса – энергия выделяемая или поглощаемая средой при протекании в ней рассматриваемого процесса (реакции) в условиях, когда в данной среде не совершается никакой работы, кроме работы расширения, а температура остается постоянной. При постоянном объеме теплота процесса равна изменению внутренней энергии системы, при постоянном давлении – изменению энтальпии (см. далее).

**Экзотермический процесс (реакция)** – процесс, сопровождающийся выделением теплоты.

**Эндотермический процесс (реакция)** – процесс, сопровождающийся поглощением теплоты.

**Реагенты** – компоненты с участием частиц, вступающих во взаимодействие (реакцию) с образованием продуктов.

**Прямой процесс** происходит при возбуждении частиц при столкновениях и прямых реакциях с участием реагентов, вступающих в реакции.

**Обратный процесс** происходит при дезактивации частиц при столкновениях и обратных реакциях с участием продуктов реакции.

Состояние системы, в которой реакции идут в двух противоположенных направлениях с одинаковой скоростью, вследствие чего состав системы остается постоянным, является равновесным состоянием и определяет ее равновесие.

Для обратимой реакции, например  $A+B \leftrightarrow C+D$ , соотношение скоростей прямой и обратной реакций зависит от соотношения концентраций реагирующих компонентов. Концентрация того или другого компонента при равновесии может быть различной в зависимости от концентраций компонентов А и В в исходном состоянии. При каждой реакции в равновесии существует соотношение, которое при постоянной температуре является постоянным и является константой равновесия  $K_c$ , которая записывается в виде уравнения

$$\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c,$$

где  $c_A, c_B, c_C, c_D$  - концентрации компонентов А, В, С и D.

Закон, устанавливающий связь между равновесными концентрациями продуктов и реагентов химических реакций, определяется как закон действующих масс в химической термодинамике.

В термически-неравновесном газе рассматриваются следующие типы процессов:

### **Т Поступательная релаксация**

Процесс установления равновесного или квазистационарного неравновесного распределения частиц по поступательной энергии в результате упругого рассеяния атомов, молекул, электронов, ионов при столкновениях:

ТТ – с участием поступательных степеней свободы частиц;

Te, TI – при столкновениях с электронами (e) и ионами (I).

### **Р Вращательная релаксация**

Процесс установления равновесного или квазистационарного неравновесного распределения молекул по вращательным степеням свободы в результате возбуждения и дезактивации вращения молекул и молекулярных ионов при столкновениях:

RT – с участием поступательных степеней свободы частиц;

RR – с участием вращательных степеней свободы частиц;

Re, RI – при столкновениях с электронами (e) и ионами (I).

### **V Колебательная релаксация**

Процесс установления равновесного или квазистационарного неравновесного распределения молекул по колебательным степеням свободы в результате возбуждения и дезактивации колебаний молекул и молекулярных ионов при столкновениях:

VT – с участием поступательных степеней свободы частиц;

VR – с участием вращательных степеней свободы частиц;

VV – с участием колебательных степеней свободы частиц;

VRT – с участием вращательных и поступательных степеней свободы частиц;

VE – с учетом электронно-колебательного энергообмена;

VC, VP – с учетом протекания химических и плазмохимических реакций;

Ve, VI – при столкновениях с электронами (e) и ионами (I).

### **Е Электронная релаксация**

Процесс установления равновесного или квазистационарного неравновесного распределения заселенности электронных состояний атомов, молекул, ионов при столкновениях:

ET – с участием поступательных степеней свободы частиц;

EV – с участием колебательных степеней свободы частиц;

EE – с участием энергообмена с электронными состояниями частиц;

ES, EP – с учетом протекания химических и плазмохимических реакций;

Ee, EI – при столкновениях с электронами (e) и ионами (I).

### **С Химические реакции**

Процесс превращения одних нейтральных частиц (атомов и молекул) в другие при столкновениях:

C – в термически-равновесном газе с пренебрежительно малыми отклонениями от равновесия между различными степенями свободы молекул – химическая кинетика термически равновесного газа;

CV – в термически-неравновесном газе – в отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы частиц, при больцмановском распределении молекул по колебательным уровням – двух и много температурная химическая кинетика термически неравновесного газа;

CVL – в термически неравновесном газе в отсутствие больцмановского распределения молекул по колебательным уровням с описанием заселенностей различных колебательных уровней – уровневая химическая кинетика;

CE – в термически-неравновесном газе – в отсутствие равновесия по электронным состояниям;

CVE – в термически-неравновесном газе – в отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы частиц с учетом возбужденных электронных состояний;

CVEL – в термически неравновесном газе в отсутствие больцмановского распределения молекул по колебательным уровням и с учетом возбужденных электронных состояний.

### **Р Плазмохимические реакции**

Процесс превращения заряженных частиц и (или) изменения заряда при столкновениях:

P – в термически-равновесной плазме;

PV – в термически-неравновесной плазме – в отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы частиц;

PE – в термически-неравновесной плазме – в отсутствие равновесия по электронным состояниям;

PVE – в термически-неравновесной плазме – в отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы частиц и электронным состояниям.

## **4. Описание кинетических уравнений**

Кинетические уравнения описывают скорость протекания релаксационных процессов и (или) химических реакций на основе целевой функции решаемой задачи в виде математической модели. Формулировка этих уравнений включает:

- Набор искоемых величин – концентрации частиц различных компонентов, возможно – в тех или иных состояниях; примеры: мольно-объемные концентрации

по числу молей в единице объема, мольные доли компонентов, массовая плотность частиц, заселенность отдельных квантовых состояний частиц;

- Переменные – аргументы в описании искомых величин:
  - концентрационные переменные, характеризующие количество частиц различных компонентов, возможно – в тех или иных состояниях; примеры: мольно-объемные концентрации, мольные доли компонентов, заселенность отдельных квантовых состояний частиц, массовая плотность частиц;
  - одна или несколько векторных или тензорных переменных, описывающих поступательное движение компонентов среды; пример: среднемассовая скорость движения среды;
  - переменные, характеризующие запас энергии среды и ее распределение между различными компонентами и различными степенями свободы частиц, например – поступательная и колебательная энергия, среднее число колебательных квантов и т.п.
  - замыкающие соотношения и формулы для определяемых величин, а также входящие в эти выражения параметры и коэффициенты.

### Основные переменные в кинетических уравнениях

- $u$  – скорость течения газа
- $p$  – давление: физическая величина, характеризующая действие перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на поверхность другого
- $\rho$  – плотность: характеристика свойств вещества, определяемая отношением массы вещества в некотором объеме к величине этого объема
- $T$  – температура: физическая величина, характеризующая состояние равновесия термодинамической системы, и пропорциональная средней кинетической энергии хаотического движения частиц, составляющих систему.

В термически неравновесном газе представление температуры газа необходимо разделить на две категории – поступательную температуру  $T$  (по хаотическому движению частиц) и колебательную температуру  $T_v$  с сохранением максвелловского равновесия по поступательным степеням свободы сталкивающихся частиц. Колебательная температура  $T_v$  опре-

деляется равновесным Больцмановским распределением числа молекул  $N_m$  на уровнях  $m$  по величине колебательной энергии  $E_m^v$  в соотношении

$$N_m / N_{m=0} = \exp\left(-E_m^v / kT_v\right),$$

где  $m=0$  соответствует основному невозбужденному состоянию молекул;  $k$  – постоянная Больцмана.

Основными коэффициентами в кинетических уравнениях являются константы скорости релаксационных процессов, химических и плазмохимических реакций.

**Скорость химической реакции** – число элементарных химических актов, происходящих в единичном объеме за единицу времени. Скорость химической реакции записывается в виде функции от химического состава смеси реагентов и термодинамических параметров системы, например – температуры.

Кинетическое уравнение для концентрации  $N_i$  компонента  $i$  в реакциях  $l$ :

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_l \left( k_{fl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^+} - k_{bl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^-} \right)$$

$k_{fl}$ ,  $k_{bl}$  – константы скорости прямых ( $f$ ) и обратных ( $b$ ) реакций  $l$

$v_i^+$ ,  $v_i^-$  – стехиометрические коэффициенты

Стехиометрические коэффициенты  $v_i^+$ ,  $v_i^-$  – число частиц компонента  $i$ , участвующего в химической реакции  $l$ :

$v_i^+$  – для реагентов,

$v_i^-$  – для продуктов реакции.

В основу моделирования процессов в газе и плазме положены фундаментальные законы сохранения энергии.

### **Законы сохранения массы, количества движения и энергии**

Законы сохранения – физические закономерности, согласно которым численные значения физических величин для конечных объемов среды не изменяются со временем в определенном классе процессов.

Далее здесь законы сохранения представлены для одномерных течений (потока) газа.

- Закон сохранения массы потока:

– скорость относительного изменения плотности газа равна скорости относительного изменения объема

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\operatorname{div} u$$

- Закон сохранения количества движения газа; количество движения – импульс (мера движения вещества)

$$\rho \frac{du}{dt} = -\operatorname{grad} p + \rho F,$$

$F$  – внешняя массовая сила.

- Закон сохранения энергии

Изменение внутренней энергии  $U$  и кинетической энергии частиц газа происходит вследствие работы внешних массовых и поверхностных сил и притока теплоты извне

$$\rho \frac{d}{dt} \left( \sum_i c_i H_i - RT \sum_i c_i + \frac{u^2}{2} \right) = -\operatorname{div} pu + \rho u F + \rho q,$$

$q$  – приток тепла к единице массы за единицу времени

$H_i$  – энтальпия компонента  $i$

$c_i$  – мольно-массовая концентрация – число молей в единице массы

$R$  – универсальная газовая постоянная

## 5. Термически-неравновесные процессы

В отсутствие колебательного равновесия среди молекул в тех или иных электронных состояниях термически неравновесный газ описывается в двух приближениях кинетики химических реакций – **модовой (двух- и многотемпературной) кинетики** и **уровневой кинетики**:

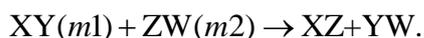
1. При моделировании **модовой (двух- и многотемпературной) кинетики** предполагается отсутствие равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы, но сохранение больцмановского распределения по колебательным уровням молекул с температурой  $T_v$  для конкретного набора  $v$  двухатомных молекул (или  $T_{vj}$  для  $j$ -ой моды многоатомных молекул). Колебательная температура  $T_v$  является основой канонического больцмановского распределения молекул по колебательной энергии  $E_i^v$  для заселенности  $N_i^v$  уровней  $i$ :

$$N_i^v / N_{i=0}^v = \exp(-E_i^v / kT_v),$$

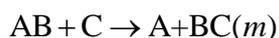
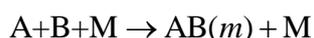
где  $k$  – постоянная Больцмана. Описание модовой кинетики не требует знания того или иного конкретного вида функции распределения и оперирует со средним запасом колебательной энергии в каждой моде; при этом величина колебательной температуры  $T_v$  соответствует этому вкладу колебательной энергии.

2. При моделировании **уровневой** кинетики предполагается отсутствие больцмановского распределения по колебательным уровням молекул с описанием заселенностей различных уровней. Уровневая кинетика химических реакций имеет три возможных описания:

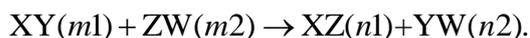
Исходная уровневая кинетика – в реакцию вступают молекулы-реагенты в определенных колебательных состояниях, а распределение образующихся молекул-продуктов реакции по колебательным состояниям не фиксируется (либо эти состояния отсутствуют – для одноатомных частиц):



Результирующая уровневая кинетика – указываются колебательные состояния молекул, образующихся в реакции, а распределение по колебательным состояниям молекул, вступающих в реакцию, не фиксируются (либо эти состояния отсутствуют – для одноатомных частиц):



Полная уровневая кинетика – рассматриваются колебательные состояния как молекул-реагентов, так и молекул-продуктов реакции:



Атомы и молекулы при возбуждении электронных состояний и электронном энергообмене рассматриваются как отдельные компоненты в смесях реагирующих газов (электронно-химические реакции).

При решении задач физико-химической кинетики основной проблемой является знание коэффициентов в соответствующих уравнениях – величин констант скорости колебательного и электронного энергообмена при протекании химических реакций.

Данные об этих коэффициентах, основанные на экспертном анализе известных работ, в основном – экспериментальных, опубликованы во многих справочниках и обзорах, однако в этих базах данных мало сведений о термически неравновесных реакциях. Базы данных включают, как правило, сведения о величинах констант скорости термически равновесных реакций в виде аппроксимированных функций температуры газа  $k(T)$ . Сведения о константах скорости термически неравновесных реакций представляются формулами, реализующими записи *моделей процессов* – для двухтемпературной (модовой) колебательной кинетики в виде  $k(T, T_v)$ , где  $T_v$  – колебательная температура (здесь и далее аналогично  $k(T, T_{v,j})$  для многотемпературного газа) и для уровневой колебательной кинетики в виде  $k(T, m)$ , где  $m$  – номера колебательных уровней в исходной, результирующей или полной уровневой кинетике.

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 одностепенной 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, а также получаются в расчетах по формулам моделей термически равновесных реакций (см. главу С в первом томе справочника [1] и имеющиеся там библиографические ссылки).

Аналогично этому при рассмотрении уровневой кинетики в выражениях для соответствующих констант скорости  $k(T, m)$  может быть сформирован множитель  $g(T, m)$ , зависящий от температуры и номера колебательного уровня, и константы скорости  $k(T, m)$  представлены в виде произведения  $k(T, m) = A(T)g(T, m)$ , где  $A(T)$  – нормирующий множитель, не зависящий от номера уровня. Для выявления той или иной роли рассматриваемых уровней целесообразно ввести уровневый фактор  $G(T, m, m^*) = k(T, m) / k(T, m^*) = g(T, m) / g(T, m^*)$ ,  $m^*$  – нормируемый номер колебательного уровня. При этом наиболее наглядным является уровневый фактор при нормировке константы скорости для переходов с невозбужденного нулевого уровня  $m^* = 0$ .

Детальный анализ проблем кинетики термически неравновесного газа проведен в [3]. Подробное описание моделей физико-химических процессов в газе изложено в [2].

## 6. Модели химических реакций в неравновесном газе

Существует много моделей термически неравновесных химических реакций, которые можно разделить на интуитивные, эмпирические и дискурсивные модели [8].

*Интуитивная модель* формулируется на основе неформальных знаний как обобщение накопленного предметного опыта и анализа многих экспериментальных наблюдений. Такая модель, как правило, хорошо описывает конкретные процессы, протекающие в условиях, аналогичных экспериментально наблюдаемым, но мало пригодна для прогнозирования поведения этого же процесса в других условиях. Поэтому применение интуитивных моделей обычно ограничивается областью существования наблюдаемых экспериментальных данных. Интуитивные модели не подразумевают какого-либо описания моделей частиц и механизма протекания процесса. Параметрами интуитивных моделей могут быть некоторые численные значения, которые не изменяются или изменяются лишь в небольшом заранее известном диапазоне. Неоспоримым преимуществом таких моделей является их экономичность, простота реализации и минимальность необходимого информационного обеспечения.

*Эмпирические модели* строятся на интерпретации экспериментальных результатов с привлечением простых физических механизмов, описывающих протекание изучаемого процесса. При построении эмпирических моделей уже используются модели частиц, но чаще всего это самые простые модели с небольшим набором параметров. В отличие от интуитивных моделей, эмпирические модели предоставляют некоторую возможность прогнозирования поведения процессов в новых условиях, так как используют общетеоретические допущения, возможные на данном уровне приближения. Различные эмпирические модели одной и той же целевой функции могут выявлять различные фазы реального физического механизма, которые впоследствии можно более точно изучить в более сложных моделях. Наборы параметров эмпирических моделей целевых функций обычно включают свойства используемых моделей частиц и эмпирические параметры, определяемые из эксперимента.

Наконец, *дискурсивные модели*, в отличие от интуитивных и эмпирических моделей, последовательно строятся на основе строгого логического вывода из аксиоматических предположений, допустимых на данном уровне описания среды. При этом рассматриваются уже более сложные модели частиц, описываются один или несколько возможных механизмов реализации изучаемого физического явления (процесса), учитывается влияние других процессов, одновременно протекающих в заданной среде, и т.д. Наборы параметров, необходимых для реализации таких моделей, включают не только параметры моделей частиц, но и параметры, характеризующие взаимодействие частиц в среде, состав среды и его изменение во времени.

### 6.1. Двухтемпературные модели химических реакций

Примером простой интуитивной двухтемпературной модели констант скорости любых термически неравновесных химических реакций является модель Парка [9], в которой зависимость константы скорости от колебательной температуры  $T_v$  учитывается введением эффективной температуры  $T_{eff}$  вместо поступательной температуры  $T$  в однотемпературную запись константы скорости. Величина  $T_{eff}$  равна  $T_{eff} = T^s T_v^{1-s}$ ,  $s$  - параметр модели, равный приближенно  $s \approx 0,5 \div 0,7$ . Таким образом, при однотемпературном представлении константы скорости по модели Парка

$$k(T, T_v) = A \cdot T_{eff}^n \exp\left(-\frac{E_a}{kT_{eff}}\right),$$

где  $A$ ,  $n$ ,  $E_a$  - коэффициенты в обобщенной формуле Аррениуса,  $E_a$  - энергия активации или аналогичная величина,  $k$  - константа Больцмана. Некоторым уточнением модели Парка служит модель Хансена [10] для описания диссоциации двухатомных молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ :

$$k(T, T_v) = k^0(T) \left(\frac{T}{T_{eff}}\right)^n \exp\left[-\frac{D_0}{k} \left(\frac{1}{T_{eff}} - \frac{1}{T}\right)\right],$$

где  $D_0$  - энергия диссоциации, а коэффициенты  $n$ ,  $s$  равны  $n = 0,5$ ,  $s = (0,9 \div 0,3)(T_v / T)$  для  $N_2$ ,  $n = 1,0$ ,  $s = (0,85 \div 0,25)(T_v / T)$  для  $O_2$  и  $n = 1,5$ ,  $s = (0,8 \div 0,3)(T_v / T)$  для  $NO$ .

К числу эмпирических моделей относятся:

- Модель равновероятной диссоциации колебательно-возбужденных молекул (модель Хаммерлинга) [11]
- Модель диссоциации обрезанного гармонического осциллятора ( $\beta$  - модель) [12].
- Модель Кузнецова для термически-неравновесного распада многоатомных молекул [13].
- Модель распределенной вероятности диссоциации ( $U$  - модель Мэрроуна - Тринора) [14].
- Обобщенная модель Мэрроуна - Тринора – CVCV-модель обменных реакций и диссоциации с учетом вклада колебательной энергии в энергию активации [15]
- Модель эффективной энергии диссоциации с учетом вращения двухатомных молекул (модель Джаффа) [16].
- Модель двухтемпературного аналога обобщенной формулы Аррениуса - модель Форда [17]
- Применение распределения Хиншельвуда по колебательным уровням - модель Олинника-Хассана [18].

- Модель эффективности вклада колебательной энергии в энергию активации ( $\alpha$  - модель) [19].
- Формулы Мачерета [20].

Среди этих моделей отметим некоторые сравнительно простые модели.

Согласно  $\beta$ -модели вероятность диссоциации при столкновениях растет скачком от нуля до единицы при колебательной энергии молекулы, которая меньше энергии диссоциации  $D_0$  на величину, близкую к средней тепловой энергии  $kT$ ; при этом фактор неравновесности получается равным

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

где  $\theta$  - характеристическая колебательная температура. Величина параметра  $\beta$  определяется по результатам экспериментов и близка к единице .

По модели Мэрроуна-Тринора вероятность диссоциации постепенно растет с увеличением колебательной энергии молекул, а фактор неравновесности записывается в виде

$$Z(T, T_v) = \frac{Q(T)Q(T_F)}{Q(T_v)Q(-U)}, \quad Q(T_m) = \frac{1 - \exp(-D_0/T_m)}{1 - \exp(-\theta/T_m)}$$

$$T_m = T, T_v, T_F \quad \text{или} \quad -U, \quad T_F = (1/T_v - 1/T - 1/U)^{-1}.$$

Значения параметра  $U$ , характеризующего распределение вероятности диссоциации с разных колебательных уровней, близки к  $D_0/(3 \div 6)$  и более подробно рассматриваются в [1].

Модель CVCV описывает термически неравновесные диссоциацию и обменные химические реакции, используя модернизированную модель Мэрроуна-Тринора – добавляя еще один эмпирический параметр  $\alpha$ , учитывающий вклад колебательной энергии в энергию активации рассматриваемой реакции.

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

где

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

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

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

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

$E_a$  равняется энергии диссоциации в случае моделирования диссоциации или энергией активации в случае обменной реакции.

Известные дискурсивные двухтемпературные модели диссоциации, основанные на фундаментальных теоретических принципах:

- Модель диссоциации ангармонического осциллятора с учетом нарушения больцмановского распределения на верхних колебательных уровнях - модель Осипова [21].
- Модель диссоциации с учетом резонансного и нерезонансного колебательного энергообмена – (модель Гордиеца) [22,23 ].
- Адиабатическая модель диссоциации (модель Смехова) [24-26].
- Модель диссоциации ангармонического осциллятора (модель Кузнецова) [27].
- Обобщенная модель диссоциации ангармонического осциллятора (модель Кузнецова) для произвольных газовых сред [28].
- Применение теории Ландау-Зинера – модель Хансена [10].
- Лестничная модель Кузнецова с учетом обмена колебательными квантами [28].
- Модель двух механизмов диссоциации с учетом конфигурации сталкивающихся частиц (модель Мачерета-Фридмана) [29].

В модели ангармонических осцилляторов (модель Кузнецова) учитываются переходы при колебательно-поступательном (VT) и колебательно-колебательном (VV) энергообмене в результате столкновений молекул, а диссоциация происходит с верхних колебательных уровней. Эффективный порог колебательной энергии  $E_v^*$  определяется границей между двумя областями колебательной энергии  $E$ : при  $E < E_v^*$  определяющим в колебательном энергообмене является быстрый VV-обмен, а при  $E > E_v^*$  основную роль играют колебательно-поступательные VT-переходы и диссоциация. Величина параметра  $E_v^*$  в модели Кузнецова определяется в результате решения трансцендентного уравнения баланса колебательного энергообмена. Результаты формулировки этой модели записываются в виде соотношения:

$$Z(T, T_v) = \frac{Q_v(T)}{Q_v(T_v)} \exp \left[ -\frac{E_v^*}{k} \left( \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

где  $Q_v$  - статистическая сумма по колебательным состояниям при температуре  $T$  и  $T_v$ . Величина параметра  $E_v^*$  - эффективного порога колебательной энергии в диапазоне температур  $T = 1000 - 10000$  К несколько уменьшается с ростом температуры  $T$  и близка к значению (в градусах)  $3,0 \cdot 10^4$  (для диссоциации  $H_2$ ),  $3,6 \cdot 10^4$  ( $O_2$ ),  $4,2 \cdot 10^4$  ( $SO$ ),  $4,8 \cdot 10^4$  ( $NO$ ),  $7,0 \cdot 10^4$  ( $N_2$ ), а в качестве оценки можно полагать  $E_v^* \approx 0,6 D_0$ .

Интересной двухтемпературной моделью диссоциации является модель Мачерета-Фридмана, в которой рассматривается задача столкновения молекул с учетом двух механизмов - диссоциация молекул с верхних колебательных уровней при любых с учетом температурах газа (в том числе - и невысоких), и прямая диссоциация с нижних уровней при высоких температурах. Таким образом, в широком диапазоне температур величина фактора неравновесности проходит через минимум: с ростом температуры  $T$  состояние газа при постоянном уровне колебательного возбуждения ( $T_v = const$ ) сначала удаляется от равновесного из-за увеличения роли диссоциации с верхних уровней, но затем начинает приближаться к равновесному из-за эффективной прямой диссоциации. Интересный пример совпадения результатов расчета по модели Мачерета-Фридмана с экспериментальными результатами измерения скорости диссоциации молекул йода  $I_2$  при температуре до 6000К [30,31] приведен на рис. 1, где отмечается начавшееся увеличение фактора неравновесности, в отличие от расчетов по модели Кузнецова без учета прямой диссоциации. Указанный на рис. 1 температурный интервал до  $T = 6000$ К для диссоциации  $I_2$  (34% от энергии диссоциации) соответствует 20000К для диссоциации  $O_2$  и 38000К для диссоциации  $N_2$ , что подтверждает обоснованность экстраполяции результатов расчета по модели Мачерета-Фридмана.

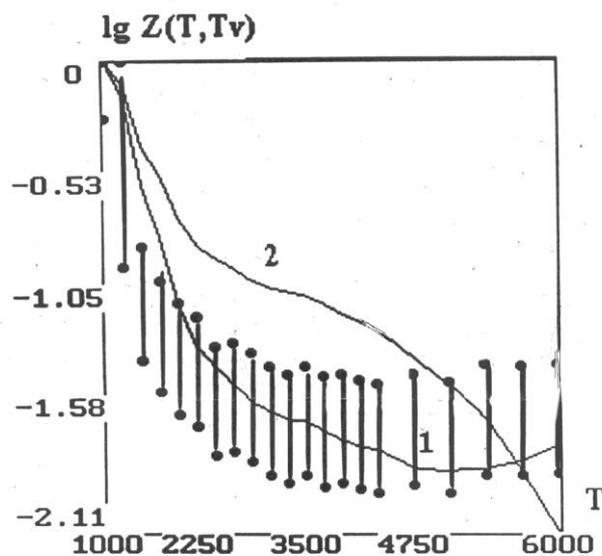


Рис.1 Сравнение расчетных значений фактора неравновесности диссоциации  $I_2$  с экспериментальными данными (1 – модель Мачерета-Фридмана, 2 – модель Кузнецова, область, выделенная вертикальными линиями, – экспериментальные данные Н.А.Генералова с учетом погрешности эксперимента [30,31])

## 6.2. Модели уровневых химических реакций

Экспертный анализ результатов изучения уровневых констант скорости реакций диссоциации и обменных химических реакций позволяет сформулировать соответствующий набор уровневых моделей [32]. Практически все известные уровневые модели являются эмпирическими, построенными на основании анализа результатов экспериментальных данных. Часть моделей является уровнем представлением указанных выше двухтемпературных моделей; к ним относятся  $U$  - модель Мэрроуна-Тринора и ее  $CVCV$  - обобщение,  $\alpha$  - модель учета эффективности вклада колебательной энергии в энергию активации. Константа скорости диссоциации двухатомных молекул на  $m$ -ом уровне по модели Мэрроуна-Тринора равна (см. [33,34,35])

$$k_{dm}(T) = k_d^0(T) \left\{ \frac{Q_v(T)}{Q_v(-U)} \exp \left[ \frac{E_m}{k} \left( \frac{1}{T} + \frac{1}{U} \right) \right] \right\},$$

где  $k_d^0$  – термически равновесная константа скорости,  $E_m$  – колебательная энергия на  $m$ -ом уровне, другие величины указаны выше.

Уровневые константы скорости реакций обмена  $k_{fm}$  в предположении полной эффективности поступательной энергии столкновения реагентов в преодолении энергии активации  $E_a$  ( $\alpha$ -модель[19]) записываются в виде

$$k_{fm}(T) = A(T) \cdot \exp\left[-\frac{E_a - \alpha E_m}{kT} \cdot \bar{\theta}(E_a - \alpha E_m)\right],$$

где  $\alpha$  – коэффициент эффективности колебательной энергии,  $\bar{\theta}$  – функция Хэвисайда:  $\bar{\theta}(x) = 1$  при  $x \geq 0$ ,  $\bar{\theta}(x) = 0$  при  $x < 0$ . Предэкспоненциальный множитель  $A(T)$  по оценке близок к величине константы скорости газокинетических столкновений – частоте столкновений при единичной концентрации частиц  $Z = \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ ,  $R_0$  – радиус упругого столкновения,  $\mu$  – приведенная масса сталкивающихся частиц.

Значения коэффициента  $\alpha$  для многих реакций исходной уровневой кинетики приводятся в [19], примеры:  $\alpha = 0,51$  для реакции  $N_2(m) + O \rightarrow N + NO$ ,  $\alpha = 0,24$  для реакции  $O_2(m) + N \rightarrow O + NO$ ,  $\alpha = 0,94$  для реакции  $NO(m) + O \rightarrow N + O_2$ ,  $\alpha = 0,03$  для реакции  $OH(m) + H_2 \rightarrow H_2O + H$ .

Наиболее подробные сведения о характеристиках уровневой кинетики в реагирующем газе получаются при решении динамических задач столкновения молекул в рамках классической механики и использовании метода Монте-Карло (пример см. в [42]).

Решение такой задачи для описания диссоциации молекул при столкновениях  $O_2 + Ar$  выполнено в [43] с использованием реальных потенциалов взаимодействия рассматриваемых частиц: внутримолекулярный потенциал, полученный по методу Ридберга-Клайна-Риса на основе известных спектроскопических данных, и межмолекулярный потенциал Борна-Майера в форме гантельной модели с параметрами, полученными в экспериментах по рассеянию молекулярных пучков. Полученные значения вероятности диссоциации молекулы  $O_2$ , обладающей колебательной энергией  $E_m$ , для температур 3000 - 20000 К хорошо аппроксимируются выражением

$$P_{dm}(T) = \frac{1}{2} \exp\left(-\xi \frac{D_0 - E_m}{kT}\right), \text{ где } \xi = 1,7.$$

Аппроксимация результатов решения динамической задачи столкновений для реакций химического обмена в приближении исходной уровневой кинетики [30] приводит к уровневой константе скорости:

$$k_{fm}(T) = A \cdot \exp\left[-\frac{E_a - \gamma E_m}{\beta kT} \cdot \bar{\theta}(E_a - \gamma E_m)\right], \text{ где } \beta, \gamma - \text{параметры, характеризующие}$$

вклад поступательной и колебательной энергий в реакцию,  $A \approx \pi R_0^2 (8kT/\pi\mu)^{1/2}$ ,  $\bar{\theta}$  – функция Хэвисайда.

Примеры:

Реакция	$E_a$ , эВ	$\beta$	$\gamma$
$H_2(m) + O \rightarrow OH + H$	0,41	0,72	0,21
$N_2(m) + O \rightarrow NO + N$	3,20	0,90	0,52
$O_2(m) + N \rightarrow NO + O$	0,33	0,46	0,12

Расчеты по полной (state-to-state) уровневой кинетике выполнены М.Ю. Погосбекианом [47] для реакций  $N_2(m) + O \rightarrow NO(m') + N$  и  $CO(m) + N \rightarrow CN(m') + O$ . На рис. 2 представлены результаты расчетов для первой из этих реакций.

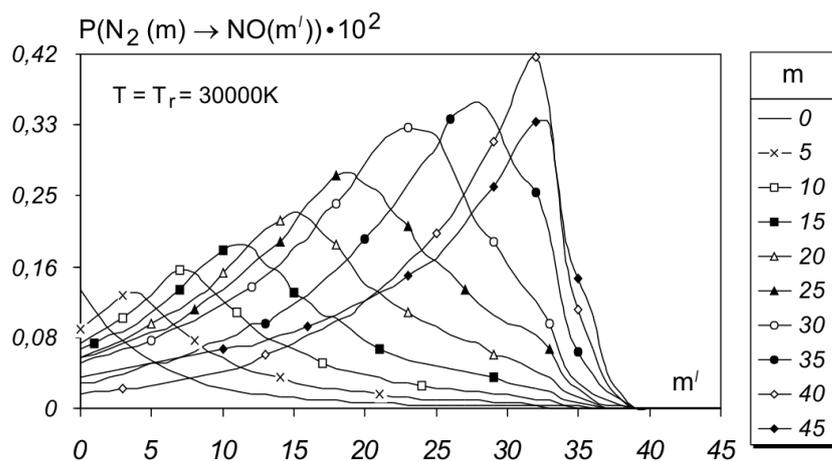


Рис.2 Вероятность обменной реакции  $N_2(m) + O \rightarrow NO(m') + N$  для различных колебательных состояний  $m$  молекулы  $N_2$  в зависимости от колебательного состояния  $m'$  молекулы  $NO$  [44].

Среди других уровневых моделей отметим также:

- модель Варнатца [36] на основе теории реагирующих твердых сфер (см. описание модели С.6 [2]);
- модель вибронных термов (по Стариковскому [37,38]) для полной уровневой кинетики – как результат расчета вероятности электронно-неадиабатического перехода между сдвинутыми потенциальными поверхностями (см. [39]);
- теоретико-информационное приближение (ТИП), основанное на вычислении т.н. априорных констант скорости (по плотности колебательных состояний молекул и полной энергии системы сталкивающихся частиц) и поправочного параметра с учетом известных реальных констант скорости [40,41].

Результаты изучения распределения колебательной энергии в продуктах экзотермических реакций рассматриваются в обзоре [40]. В этом обзоре представлены экспериментальные значения  $\xi_v$  – доли общей энергии, выделяющейся в экзотермической реакции, которая поступает в колебания. В работе [41] представлен простой и надёжный метод нахождения

коэффициентов  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $U$  соответствующих математических моделей эндотермических реакций ( $\alpha$ -модель, ТИП-модель, CVCV-модель), определяющих относительные значения уровневых констант скорости для эндотермических реакций обмена  $AB(m)+Z \rightarrow A+BZ$  с участием молекул-реагентов на различных колебательных уровнях. Метод основан на использовании трёх эмпирических моделей и на знании всего одного экспериментального параметра  $\xi_v$ , полученном для обратной (экзотермической) реакции. Метод позволяет получить зависимости этих коэффициентов от температуры для конкретных реакций (см., например, рис.3).

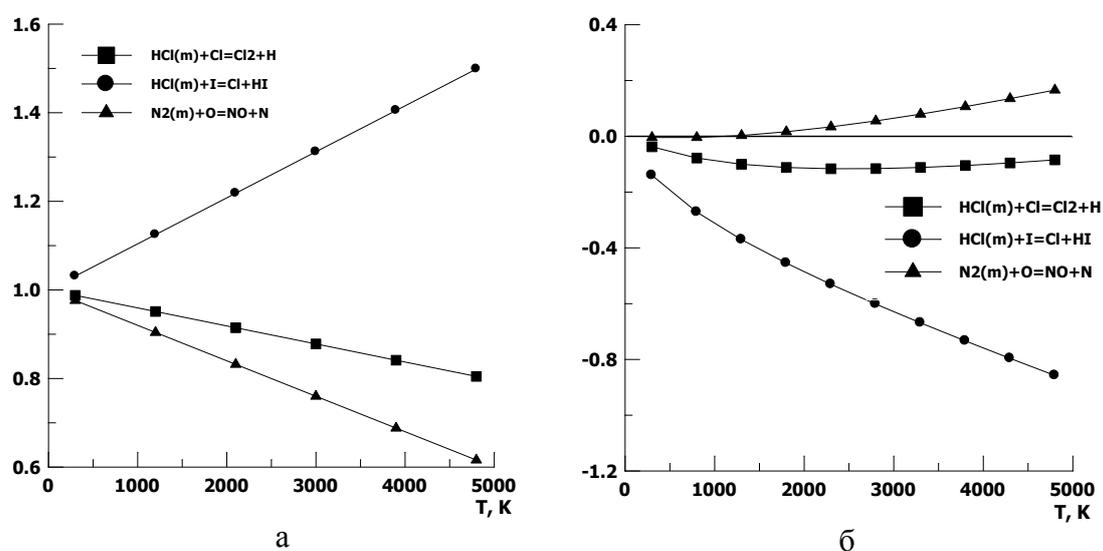


Рис.3 Зависимость параметров  $\alpha$  (а) и  $\lambda$  (б) от температуры газа, полученная в результате расчета с учетом экспериментального значения  $\xi_v$  для трех различных реакций [41].

## 7. Уравнения двухтемпературной и уровневой кинетики

Описание термически неравновесной кинетики удобно и достаточно практично в модовом приближении, поскольку при этом не требуется решения большого числа кинетических уравнений для описания различных заселенностей колебательных уровней молекул-реагентов. Оценка необходимости решения задач в более сложном уровнем приближении может быть выполнена по результатам сравнения скорости протекания VV-обмена со скоростью протекания VT-обмена и аналогично – со скоростью химических реакций с соответствующими константами скорости  $k_{VV}(T)$ ,  $k_{VT}(T)$  и  $k_{ch}(T)$ , где аргумент  $T$  – температура газа. Наиболее значимой оценкой возможности установления бальцмановского распределения является расчет скорости указанных процессов с участием самых нижних – основного и первого возбужденного колебательных состояний молекул с

соответствующими константами скорости:

$$k_{VV}(T) = k_{10}^{01}(T), \quad k_{VT}(T) = k_{10}(T), \quad k_{ch}(T) = k_{ch}(T, m=0).$$

Здесь индексы  $\langle 10 \rangle$ ,  $\langle 01 \rangle$  указывают номера меняющихся колебательных состояний в процессах VV- и VT-обменов,  $m$  – номер исходного колебательного уровня молекул-реагентов в химической реакции.

Относительную скорость протекания того или иного рассматриваемого процесса удобно оценить, используя выражение для характерного времени этого процесса:

$$\tau(T) = 1/k(T) \cdot n,$$

где  $k(T)$  – константа скорости;  $n$  – полное число частиц в единице объема газа. Таким образом, отношение скорости процессов могут быть записаны в виде отношений характерных времен:

- Сравнение VV-обмена и VT-обмена

$$\frac{\tau_{VV}(T)}{\tau_{VT}(T)} = \frac{k_{10}(T)}{k_{10}^{01}(T)}$$

- Сравнение VV-обмена и химической реакции

$$\frac{\tau_{VV}(T)}{\tau_{ch}(T)} = \frac{k_{ch}(T)}{k_{10}^{01}(T)}$$

Результат такого сравнения приводит к следующему выводу.

- ❖ Условие образования больцмановского распределения (для описания модовой кинетики):

$$\tau_{VV} \ll \tau_{VT} \quad \tau_{VV} \ll \tau_{ch}$$

- ❖ Условие отсутствия больцмановского распределения (для описания уровневой кинетики):

$$\tau_{VV} \geq \tau_{VT} \quad \tau_{VV} \geq \tau_{ch}$$

Таким образом, равенство  $\tau_{VV} = \tau_{VT}$  и  $\tau_{VV} = \tau_{ch}$  является условной границей перехода от модового к уровневому описанию процессов.

Оценка эффекта больцманизации зависит от конкретных условий решаемой задачи – молекулярного состава газа, температурного режима изучаемого процесса, моделей, описывающих колебательный энергообмен. Примером такой оценки могут быть процессы в высокотемпературном воздухе за фронтом ударной волны с участием молекул азота, кислорода и окиси азота – до завершения диссоциации. Большую роль при этом играют радикалы – атомы кислорода и азота, образующиеся в этих смесях.

**7.1 В двухтемпературном (модовом) приближении** уравнения термически неравновесной химической кинетики описывают:

- изменение концентраций химических компонент газовой смеси – как уравнения химической кинетики, но с коэффициентами (константами скорости реакций), зависящими от поступательной температуры (температуры газа)  $T$  и колебательной температуры  $T_v$  (той или иной моды);
- изменение колебательной энергии молекулярных компонент газовой смеси с учетом влияния химических реакций на колебательную энергию.

Кинетическое уравнение для концентрации  $N_i$  компонента  $i$  в реакциях  $l$  при этом записывается в форме, обычно принятой для химической кинетики:

$$\frac{dN_i}{dt} = - \sum_l \left( k_{fl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^+} - k_{bl} \cdot \prod_i N_i^{v_i^-} \right),$$

где  $k_{fl}$ ,  $k_{bl}$  – константы скорости прямых ( $f$ ) и обратных ( $b$ ) реакций  $l$  в виде зависимости  $k(T, T_v)$ ,  $v_i^+$ ,  $v_i^-$  – стехиометрические коэффициенты для реагентов и продуктов реакций. Зависимость константы скорости реакций  $k(T, T_v)$  от степени колебательного возбуждения молекул удобно представить в виде фактора неравновесности:  $Z(T, T_v) = k(T, T_v) / k^0(T)$ , где  $k^0(T)$  – константа скорости реакции в термическом равновесии (при  $T_v = T$ ). Таким образом, константа скорости прямой реакции равна  $k_f(T, T_v) = Z_f(T, T_v) \cdot k_f^0(T)$  и константа скорости обратной реакции  $k_b(T, T_v) = Z_b(T, T_v) \cdot k_b^0(T)$ . Отношение констант скорости прямой и обратной реакции в термическом равновесии  $k_f^0(T) / k_b^0(T) = K(T)$ , где  $K(T)$  – константа химического равновесия данной реакции в состоянии термодинамического равновесия. Следовательно, в термически неравновесном двухтемпературном газе константа скорости обратной реакции может быть получена из соотношения

$$k_b(T, T_v) = k_f(T, T_v) \cdot \frac{Z_b(T, T_v)}{Z_f(T, T_v)} \cdot \frac{1}{K(T)}$$

Константы скорости  $k^0(T)$  термически равновесных реакций описываются формулами Аррениуса и другими моделями (см. главу С в справочнике [1]). В широком диапазоне температур от 300 К до 40000 К значения  $k^0(T)$  для реакций диссоциации молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $CO$ ,  $CN$ ,  $C_2$  и  $CO_2$  демонстрируются в работе [8].

Релаксационное уравнение в упрощенном представлении – для колебательной энергии двухатомных молекул с учетом VT-обмена и реакций диссоциации и рекомбинации  $AB + M \Leftrightarrow A + B + M$  при малой примеси молекул AB в газе M ( $N^{AB} \ll N^M$ ) в приближении гармонического осциллятора записывается в виде:

$$\frac{d\varepsilon^{AB}}{dt} = \frac{\varepsilon_0^{AB} - \varepsilon^{AB}}{\tau_{VT}} - (E_d^* - \varepsilon^{AB}) \frac{1}{N^{AB}} \left( \frac{dN^{AB}}{dt} \right)_d + (E_r^* - \varepsilon^{AB}) \frac{1}{N^{AB}} \left( \frac{dN^{AB}}{dt} \right)_r$$

$$\left( \frac{dN^{AB}}{dt} \right)_d = k_d N^{AB} N^M \quad \left( \frac{dN^{AB}}{dt} \right)_r = k_r N^A N^B N^M,$$

где  $\varepsilon^{AB}$  – колебательная энергия молекул AB,  $\varepsilon_0^{AB}$  – равновесная величина  $\varepsilon^{AB}$  (при  $T_v = T$ ),  $k_d, k_r$  – константы скорости диссоциации и рекомбинации как функции  $T$  и  $T_v$ ,  $E_d^*, E_r^*$  – средняя колебательная энергия, теряемая при диссоциации ( $d$ ) и увеличивающаяся при рекомбинации ( $r$ ). Величина этого параметра определяется уровневой кинетикой химических реакций, оценка для реакций диссоциации и рекомбинации:  $E_d^* \approx E_r^* \approx (0.3 \div 0.5) D_0$ ,  $D_0$  – энергия диссоциации. Более общая запись релаксационных уравнений для различных реакций и процессов колебательного энергообмена приводится в главе V второго тома справочника [2].

**7.2 В уровневом приближении** уравнения термически неравновесной химической кинетики описывают изменение концентраций химических компонент – молекул в определенных колебательных состояниях (заселенности колебательных уровней).

Кинетическое уравнение для заселенности отдельных колебательных уровней  $N_m, N_n$  реагентов и продуктов реакции с изменением колебательных состояний  $m \Leftrightarrow m', n \Leftrightarrow n'$  компонентов  $i, j, i', j'$  в реакциях  $l(i \Leftrightarrow i', j \Leftrightarrow j')$  при бинарных столкновениях в общем представлении имеет вид:

$$\frac{dN_m}{dt} = \sum_l \left\{ \sum_{n, m', n'} k_{m'n'l}^{n'n} N_{m'}^{i'} N_{n'}^{j'} - \sum_{n, m', n'} k_{mm'l}^{mn} N_m^i N_n^j \right\},$$

где  $k_{m'n'l}^{n'n}, k_{mm'l}^{mn}$  – уровневые константы скорости колебательных переходов  $m \Leftrightarrow m', n \Leftrightarrow n'$  в  $l$ -ой реакции. Это уравнение учитывает также и процесс колебательного энергообмена без протекания химической реакции при столкновении, что соответствует нумерации реакций  $l = 0$  и неменяющимся компонентам  $i$  и  $i', j$  и  $j'$  (в этом случае  $i \equiv i', j \equiv j'$ ).

Наиболее часто в экспериментальных и теоретических работах рассматриваются реакции в определенных колебательных состояниях только молекул-реагентов, либо только молекул-продуктов реакции, и реже – тогда, когда в реакциях фиксируются колебательные состояния как реагентов, так и продуктов реакции. Таким образом, уровневая кинетика химических реакций имеет три возможных описания:

*Исходная уровневая кинетика* – в реакцию вступают молекулы-реагенты в определенных колебательных состояниях, а распределение образующихся молекул-продуктов реакции по колебательным состояниям не фиксируется (либо эти состояния отсутствуют - для одноатомных частиц).

*Результирующая уровневая кинетика* – указываются колебательные состояния молекул, образующихся в реакции, а распределение по колебательным состояниям молекул, вступающих в реакцию, не фиксируются (либо эти состояния отсутствуют - для одноатомных частиц).

*Полная уровневая кинетика* – рассматриваются колебательные состояния как молекул-реагентов, так и молекул-продуктов реакции.

## **8. Роль термической неравновесности**

Результаты изучения моделей термически неравновесного газа позволяют определить, насколько колебательное возбуждение молекул-реагентов способствует протеканию реакции. Так, сверхтепловое ( $T_v > T$ ) колебательное возбуждение заметно (иногда – на многие порядки по величине) ускоряет медленные эндотермические реакции, а быстрые экзотермические или термонеутральные реакции ускоряются колебательным возбуждением в меньшей степени или вообще не ускоряются. Недостаточный уровень колебательной энергии молекул реагентов ( $T_v < T$ ) может существенно затормозить реакцию, особенно, если она является эндотермической.

Одним из многих примеров роли термической неравновесности является значительное сокращение периода индукции и зоны горения при сверхтеплом колебательном состоянии газа перед фронтом ударной волны при распространении волны детонации в смеси водорода с воздухом.

Решение уравнений химической кинетики в трех приближениях (1 - уровневая кинетика, 2 - двух- или многотемпературная кинетика в термически неравновесном газе, 3 - одното температурная кинетика в термически равновесном газе), показывает, что при описании одномерного течения за фронтом ударной волны различие в величинах температуры газа составляет многие тысячи градусов (см. рис. 4). Существенное влияние термической неравно-

весности отмечается при рассмотрении процессов молекулярного переноса (коэффициентов теплопроводности, вязкости, диффузии) [33,39].

Оценка роли термической неравновесности с учетом наиболее близкого к реальной действительности описанию уроневого кинетики детально проведена в работах Е.А. Нагнибеды и Е.В. Кустовой – см. монографию «Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов» [33] и публикации [34, 35]. Авторам этих работ принадлежат важные результаты в разработке этого направления и решении конкретных задач газовой динамики в уроневом (1), двухтемпературном (2) и одностемпературном (3) приближениях. Пример значительного различия роли каждого из этих приближений при рассмотрении величины температуры газа  $T(K)$  в зависимости от расстояния от фронта сильной ударной волны демонстрируется на рис. 4.

Согласно [33], одностемпературная (3) и двухтемпературная (2) модели приводят к недооценке температуры газа, так как предполагают существование квазистационарных распределений сразу за фронтом волны и не учитывают процесс возбуждения колебаний в самом начале релаксационной зоны (1).

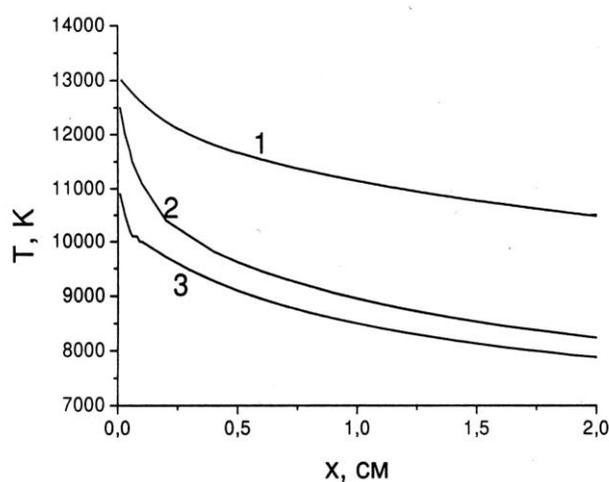


Рис.4 Температура  $T$ , К за фронтом ударной волны как функция  $x$ . Кривые 1, 2, 3: уроневое, двухтемпературное и одностемпературное приближения соответственно [33].

## 9. Заключение

Современное информационное обеспечение моделирования физико-химических процессов способствует решению задач газовой динамики.

В химической кинетике эти задачи решаются на трех уровнях:

- химическая кинетика термически равновесного газа,
- двух- и многотемпературная химическая кинетика,
- уроневая химическая кинетика.

Разрабатываемые базы моделей обеспечивают проведение исследований в отсутствие информации о кинетических характеристиках в известных базах данных.

Возможность и целесообразность применения той или иной модели (как рекомендуемой) определяется уровнем ее достоверности (адекватности), простоты и универсальности.

### Литература

1. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме. Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во Моск. Ун-та, 1995.
2. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2. Физико-химическая кинетика и термодинамика. Под ред. Г.Г.Черного, С.А.Лосева. М.: Научн.-изд. Центр механики, 2002.
3. Полак Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979.
4. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах. М.: Наука, 1978–1982.
5. Молекулярные постоянные неорганических соединений/Под ред. К.С.Краснова. Л.: Химия, 1979.
6. Слэтэр Дж. Электронная структура молекул. М.: Мир, 1965.
7. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. М.: Мир, 1972.
8. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. Модели двухтемпературной химической кинетики для описания диссоциации молекул в сильных ударных волнах.// Хим.физика. 1995, том 14, № 9, с.44.
9. Park C. Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics. Wiley. N.Y. 1990.
10. Hansen C.F.//J. Chem.Phys. 1991. Vol.95. № 10. P.7226.
11. Hammerling P., Teare J., Kivel B.//Phys.Fluids. 1959. Vol.2. № 4. P.422.
12. Лосев С.А., Генералов Н.А.//Докл. АН СССР 1961.Т.141. № 5. С.69.
13. Кузнецов Н.М. Кинетика мономолекулярных реакций. М.: Наука, 1982.
14. Marrone P.V., Treanor C.E.//Phys.Fluids. 1963. Vol.6. № 9. P.215.
15. Knab O., Fruhauf H.-H., Messerschmid E.W.//J. Thermophys. and Heat Transfer. 1995. Vol.9. № 2. P.219.
16. Jaffe R.L. Thermophys. Aspects Re-Entry Flows. N.Y.1986.
17. Ford D.I., Johnson R.E.//AIAA-Paper N88-0461. 1988.
18. Olynic D.R., Hassan H.A.//AIAA-Paper N92-2943. 1992.
19. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
20. Мачерет С.О., Фридман А.А., Элькин А.А.//Хим. физика.1990. Т.9. № 2. С.174.
21. Осипов А.И. //Журнал Физической химии. 1959. Т.33. №7. С.1526.

22. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980.
23. Гордиец Б.Ф., Сергиевская А.Л.//Хим.физика. 1997. Т.16. № 1. С.11.
24. Смехов Г.Д., Лосев С.А.//Теор. эксп. химия. 1979. Т.15. № 5. С.492.
25. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В.//Хим.физика. 1992. Т.11. № 9. С.1171.
26. Смехов Г.Д., Жлуктов С.В.//Хим.физика. 1993. Т.12. № 3. С.337.
27. Кузнецов Н.М. Теор. и эксп. химия. 1978. Т.14. № 3. С.331.
28. 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.
29. 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.
30. Генералов Н.А. Исследование неравновесных состояний газовой среды, возникающих под действием ударных волн, тлеющего разряда и мощных световых импульсов. Дисс... доктора физ.-мат.наук. Ин-т проблем механики. 1981.
31. Косынкин В.Д., Генералов Н.А. Колебательная релаксация в йоде.//Физ.горения и взрыва. 1966, №4, с.62.
32. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Храпак Н.А. Каталог моделей физико-химических процессов. Химические реакции в уровневом представлении. Электронный журнал «Физико-химическая кинетика в газовой динамике». 2010. Том.10// <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2010-07-08-004.pdf>
33. Нагнибеда Е.А., Кустова Е.В. Кинетическая теория процессов переноса и релаксации в потоках неравновесных реагирующих газов. СПб.: Изд-во СПб ун-та, 2003.
34. Kustova E.V., Nagnibeda E.A.//Chemical Physics. 1999. Vol.248. P.221.
35. Chikhaoui A., Dudon J.P., Genieys S., Kustova E.V., Nagnibeda E.A. // Phys. of Fluids. 2000. Vol.12. №1. P.280.
36. Warnatz J., Riedel U., Schmidt R.//Adv. in Hypersonic Flows. Vol.2. Modeling Hypersonic Flows. 1992. P.67.
37. Стариковский А.Ю. Уровневые константы скорости химических реакций по модели вибронных термов//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. Электронный журнал <www.chemphys.edu.ru> 2003.
38. Стариковский А.Ю.//Химическая физика .1994. Т.13. №1. С.94.
39. Жданов.В.М Процессы переноса в многокомпонентной плазме. М.: Физматлит. 2009 .
40. Васильев Г.К., Макаров Е.Ф., Тальрозе В.Л. Распределение энергии в про дуктах экзотермических химических реакций. // Химия плазмы. Вып.9. Под ред. Б.М.Смирнова. М.: Энергоатомиздат. 1982. С. 3-79.

41. Гордиец Б.Ф., Лосев С.А., Ковач Э.А. Сергиевская А.Л. Константы скорости химических реакций, протекающих через колебательно возбужденные состояния реагентов // Химическая физика, Т.23, №1, 2004, с. 9-17
42. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. М.: Наука, 1973.
43. Куксенко Б.В., Лосев С.А. О вероятности возбуждения колебаний и диссоциации двухатомных молекул.//Теор. эксперим. химия. 1969, Том 5, № 4, с.468.
44. С.А.Лосев, Э.А.Ковач, М.Ю.Погосбекян, А.Л.Сергиевская. Моделирование физико-химических процессов в сильных ударных волнах.//Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2003. Том 1. URL:<http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2003-12-24-001.pdf>.