

31. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 5, 1097.
32. Н. М. Кузнецов. ТЭХ, 1971, 7, 1, 22.
33. А. И. Осипов. ТЭХ, 1966, 2, 5, 649.
34. Н. А. Генералов, В. Я. Овечкин. ТЭХ, 1968, 4, 6, 829.
35. В. Я. Овечкин. Канд. дисс., Институт механики МГУ, 1970.
36. С. А. Лосев, М. С. Яловик. Химия высоких энергий, 1970, 4, 3, 202.
37. М. С. Яловик. Канд. дисс., Институт механики МГУ, 1972.
38. В. А. Максименко. Канд. дисс., Физический факультет МГУ, 1972.
39. В. Л. Грановский. Электрический ток в газе. М., «Наука», 1971.
40. Ю. М. Каган. В сб. «Спектроскопия газоразрядной плазмы». Л., «Наука», 1970.
41. В. Н. Сошников, В. С. Трехов. ЖТФ, 1967, 37, 1414.
42. А. И. Луковников, Е. С. Трехов, Е. П. Фетисов. В сб. «Физика газоразрядной плазмы». Вып. 2, М., Атомиздат, 1969.
43. В. И. Мышенков, Ю. П. Райзер. ЖЭТФ, 1971, 61, 5, 1882.
44. D. R. Bates, A. E. Kingston, R. W. P. McWhirter. Proc. Roy. Soc., 1962, A267, 297.
45. Д. Бейтс, А. Далгарно. В сб. «Атомные и молекулярные процессы». М., «Мир», 1964.
46. D. R. Bates, S. P. Khare. Proc. Phys. Soc., 1965, 85, 231.
47. C. Collins. Phys. Rev., 1969 177, 1, 254.
48. Б. Ф. Гордиец, А. И. Осипов и др. УФН, 1972, 108, 4, 655.
49. М. Н. Сафарян. ТЭХ, 1972, 8, 3, 322; 8, 4, 445.
50. Ю. П. Денисов, Н. М. Кузнецов. ПМТФ, 1971, 3, 6.
51. K. Wojaszek. Beiträge Plasmaphysik, 1965, 5, 3.
52. К. Н. Ульянов. ТВТ, 1966, 4, 3, 314.
53. Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов. ТВТ, 1968, 6, 3, 369.

УДК 539.196

О ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ОТСУТСТВИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ

О. П. Шаталов

(Москва)

В работе [1] было установлено, что при температурах выше пяти-шести тысяч градусов значения констант k_g скорости реакций $O_2 + O_2 \rightarrow O + O + O_2$ и $O_2 + O \rightarrow O + O + O$ оказываются такими, что предэкспоненциальный множитель в k_g характеризуется сильной отрицательной температурной зависимостью. Поскольку при высоких температурах характерные времена возбуждения колебаний и диссоциации сближаются [2], можно ожидать, что обнаруженное явление связано с незавершенностью процесса колебательного возбуждения к моменту начала диссоциации. Для проверки этого предположения на ударной трубе с внутренним диаметром 493 мм [3, 4] был поставлен эксперимент по непосредственному измерению значений колебательной температуры диссоциирующего молекулярного кислорода.

Исследование диссоциации кислорода проводилось методом абсорбционной спектроскопии.

Для регистрации поглощения нагретого кислорода за фронтом ударной волны были использованы вводимые внутрь трубы вставки, ограничивающие длину оптического пути в газе. Плоская поверхность вставок была ориентирована параллельно потоку, что способствовало уменьшению возмущений, возникающих в потоке между вставками. В центре вставок имелись ориентированные поперек потока щели (размер щелей 1×18 мм), закрытые кварцем, сквозь которые проходило излучение импульсных ламп. Расстояние между двумя горизонтально расположенными вставками ~ 100 мм, расстояние между двумя верти-

кальными вставками — 390 мм. Эта система позволила получить одновременно в одном сечении ударной трубы два различных оптических пути в поглощающей среде и, таким образом, наблюдать поглощение молекулярного кислорода, соответствующее переходам с двух различных колебательных уровней.

Измерения колебательной температуры молекулярного кислорода T_K проводились с помощью регистрации поглощения за фронтом ударной волны одновременно волн длиной $\lambda = 1900 \text{ \AA}$ и $\lambda = 2300 \text{ \AA}$. Использование закона Бэра позволяет при этом в каждом эксперименте получить распределение значений колебательной температуры:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-n_{O_2} \sigma(T_K) x},$$

где

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - e^{-\frac{\theta}{T_K}} \right) e^{-\frac{n\theta}{T_K}},$$

откуда

$$T_K = \frac{(n'' - n') \theta}{\left(\frac{\sigma_1 x''}{\sigma_0 x'} \cdot \frac{\ln I' / I_0'}{\ln I'' / I_0''} \right)}.$$

Здесь одним и двумя штрихами обозначены параметры, соответствующие первому и второму каналу регистрации; I_0 и I — интенсивность излучения ламп соответственно без поглощения и с поглощением; n_{O_2} — концентрация поглощающих частиц; $\sigma(T_K)$ — эффективное сечение поглощения ультрафиолетового излучения; x — длина оптического пути; θ — характеристическая колебательная температура кислорода; n — «эффективный» номер уровня, определяющий поглощение данной длины волны. Значения эффективного сечения поглощения ультрафиолетового излучения исследовались в [5].

Эксперименты проводились в чистом кислороде и в смесях 50% $O_2 + 50\% \text{ Ag}$ и 10% $O_2 + 90\% \text{ Ag}$ в диапазоне начальных давлений $p_1 = 0,2 - 2$ мм рт. ст. и скоростей ударной волны 3—4 км/с. Опираясь на

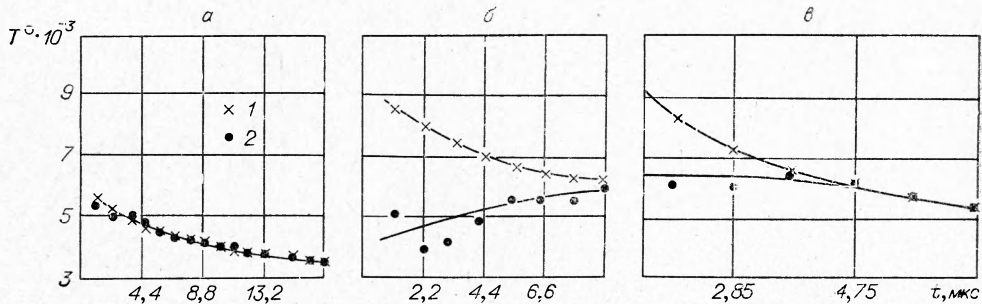


Рис. 1. Распределение значений колебательной и поступательной температур за фронтом ударной волны в процессе диссоциации кислорода.
1 — T ; 2 — T_K . а) 100% O_2 ; $v = 4,17$ км/с, $p_1 = 0,23$ мм рт. ст., б) 10% $O_2 + 90\% \text{ Ag}$; $v = 3,14$ км/с, $p_1 = 1,84$ мм рт. ст.; в) 50% $O_2 + 50\% \text{ Ag}$; $v = 3,9$ км/с, $p_1 = 0,23$ мм рт. ст.

законы сохранения потоков массы, импульса и энергии, уравнение состояния [2] и полученное из эксперимента распределение значений T_K в процессе диссоциации можно затем определить остальные параметры газа, в частности, поступательную температуру и значения констант скорости диссоциации. Образцы полученных таким образом распределений значений поступательной и колебательной температур представлены на рис. 1. Эксперименты показали, что при температуре выше 6000° K в процессе диссоциации колебательная температура молекуляр-

ного кислорода меньше поступательной, т. е. диссоциация протекает в условиях незавершенности колебательного возбуждения. Измеренные значения констант скорости диссоциации молекул O_2 совпали со значениями [1].

На рис. 2, 3 показана зависимость колебательной температуры от поступательной, полученная из обработки экспериментов по диссоциации молекул кислорода. На рис. 2, 2 приведены оценки значений колебательной температуры в процессе «квазистационарной» диссоциации [6] (2) (определяемой условием $d\epsilon/dt=0$, ϵ — колебательная энергия единицы массы газа) и в результате численного решения системы кинетических уравнений [7] (3). В условиях совместного протекания процессов диссоциации и возбуждения колебаний уравнение, описывающее колебательную релаксацию молекул, должно учитывать убыль колебательной энергии за счет распада молекул [6, 8]

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\bar{\epsilon} - \epsilon}{\tau} - D^* \frac{dn_{O_2}}{dt}.$$

Здесь $\bar{\epsilon}$ — равновесное значение ϵ , τ — время колебательной релаксации, D^* — колебательная энергия, теряемая в процессе диссоциации. Результаты оценки значений T_K , полученные из анализа одноканальных экспериментов [9] путем решения задачи о совместном протекании возбуждения колебаний и диссоциации кислорода методом последовательных приближений, также приведены на рис. 2, 4. Из рисунка видно, что результаты косвенной оценки T_K методом последовательных приближений удовлетворительно совпадают с результатами прямого измерения и несколько отличаются от предсказываемых теорий. Отметим, что полученные из обработки экспериментов значения T_K могут характеризовать не только квазистационарную стадию процесса диссоциации.

Установленная зависимость колебательной температуры молекулярного кислорода от поступательной позволяет понять причину сильной отрицательной температурной зависимости предэкспоненциального множителя в выражении [1, 10]

$$k_g = B(D/RT)^m \exp(-D/RT),$$

где D — энергия диссоциации; T — температура. Измеренные значения k_g оказываются при этом функцией двух температур. В соответствии с результатами [6, 8, 11] для диссоциации в отсутствие колебательного равновесия можно записать

$$k_g(T, T_K) = k_g^0(T) \frac{T}{T_K} \exp\left[\frac{D^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_K}\right)\right]. \quad (1)$$

Величина k_g^0 является равновесной константой скорости диссоциации, $k_g(T, T_K)$ — константа, реально измеряемая в эксперименте. Входящая в (1) величина колебательной энергии D^* , теряющаяся в акте диссоциации, близка к энергии диссоциации молекулы и, как показано в ряде работ, отличается от нее на величину порядка RT .

$$D^* = D - \beta RT.$$

Формула (1) позволяет найти равновесные значения константы $k_g^0(T)$ по измеренным при высоких температурах значениям $k_g(O_2-O_2)$ и $k_g(O_2-O)$ (рис. 3, 4). Величина β при этом $1 < \beta < 2$. Из рис. 3, 4 видно, что полученные при высоких температурах равновесные значения константы скорости диссоциации кислорода хорошо согласуются с ли-

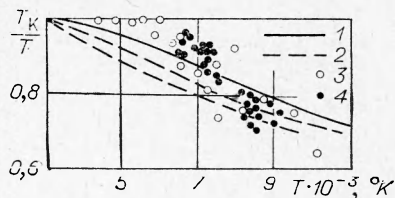


Рис. 2. Связь T_K и T в молекулярном кислороде в процессе неравновесной диссоциации.

нейной экстраполяцией констант, измеренных при температурах ниже 5000° К [12, 13]:

$$k_g^0(\text{O}_2 - \text{O}_2) = 5,2 \cdot 10^{10} \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^3 e^{-\frac{D}{RT}} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с},$$

$$k_g^0(\text{O}_2 - \text{O}) = 1,9 \cdot 10^{13} \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right) e^{-\frac{D}{RT}} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}.$$

Отметим, что аналогичный результат для молекулы N₂ был получен в работе [14].

Полученная зависимость констант скорости диссоциации от колебательной и поступательной температур молекулярного кислорода по-

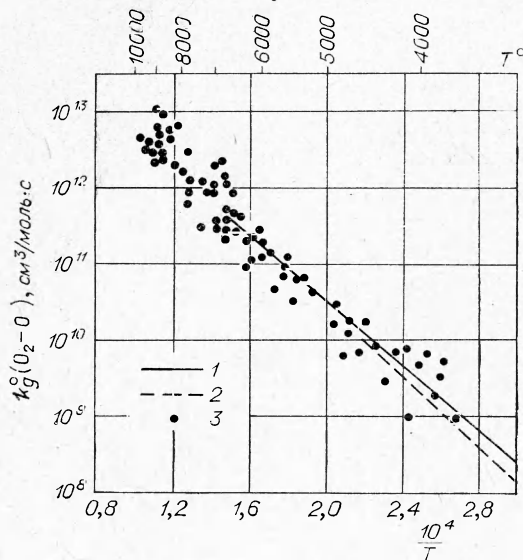


Рис. 3. Равновесные значения константы скорости реакции $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$.
1 — данные работы [13]; 2 — данные работы [12];
3 — результаты настоящей работы.

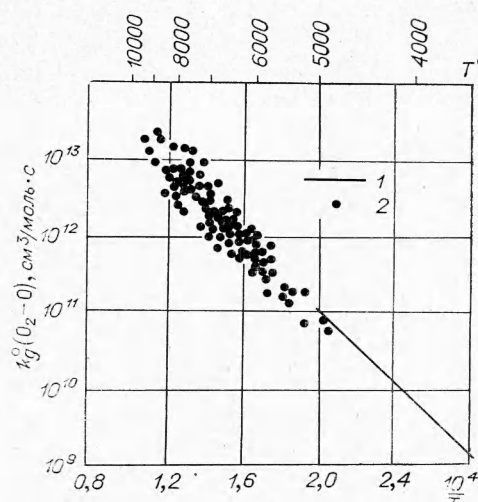


Рис. 4. Равновесные значения константы скорости реакции $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$.
1 — данные работы [12]; 2 — результаты настоящей работы.

зволяет проводить феноменологическое описание процесса диссоциации при температурах, в несколько раз превышающих характеристическую. Эта зависимость характеризует диссоциацию кислорода при взаимодействии с атомами О и молекулами O₂; она определяется, очевидно, характером обмена, колебаниями и другими особенностями межмолекулярного взаимодействия в молекулярном газе. При взаимодействии молекул кислорода с атомами инертных газов (Ag [15], Ne [10]) столь существенных отклонений значений констант скорости диссоциации k_g от температурной зависимости обычного аррениусовского типа обнаружено не было.

Поступила в редакцию
3/IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Лосев, О. П. Шаталов. Докл. АН СССР, 1969, 185, 293.
2. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
3. В. Н. Макаров, О. П. Шаталов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1973, 4.
4. С. А. Лосев, В. Н. Макаров и др. ФГВ, 1973, 9, 4.
5. С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Ялович. ЖПС, 1969, X, 2, 229.

6. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 1097.
7. С. А. Лосев. Докт. дисс. М., Институт механики МГУ, 1968.
8. А. И. Осипов. Теор. и эксп. хим., 1966, 2, 649.
9. С. А. Лосев, О. П. Шаталов. ФГВ, 1970, 6, 1, 30.
10. О. П. Шаталов. Тр. Ин-та механики МГУ, № 3, 1970.
11. С. А. Лосев, В. А. Полянский. Изв. АН СССР, МЖГ, 1969, 4, 84.
12. S. R. Vugop. J. Chem. Phys., 1959, 30, 1380.
13. С. А. Лосев. Докл. АН СССР, 1961, 141, 894.
14. С. А. Лосев, М. С. Яловик. Тр. Ин-та механики МГУ, № 18, 1972.
15. K. L. Wray. J. Chem. Phys., 1962, 37, 1254.

УДК 662.215.1

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ СКАЧКОВ В СПИНОВОЙ КОНФИГУРАЦИИ

В. И. Манжалей, В. В. Митрофанов

(Новосибирск)

Как следует из теории [1, 2], одномерная структура детонационного фронта должна быть устойчивой, если отношения E/RT^* и Q/RT^* достаточно малы. Здесь E и Q — соответственно энергия активации и тепловой эффект химической реакции; в качестве E^* используется либо температура смеси перед волной T_- , либо температура в зоне индукции за ведущим ударным скачком, которая есть T_- , умноженная на некоторую функцию от числа Маха волны и показателя адиабаты γ . Однако по расчетам Эрпенбека [1] влияние числа Маха на положение границы области устойчивости при заданных E , Q , T и γ оказалось малым, что говорит в пользу предпочтительности критериев E/RT_- и Q/RT_- , экспериментально же вопрос недостаточно исследован. Уменьшения обеих отношений можно достичь увеличением T_- , а Q/RT_- — также разбавлением смеси.

В работах [3, 4] наблюдался квазистационарный одномерный детонационный комплекс в смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2 + 8\text{Ar}$, предварительно нагретой ударной волной до $T_- = 650 \div 850^\circ \text{K}$.

В настоящей работе изучалась структура детонационных скачков при значительно больших начальных температурах смесей $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$, $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2 + 2,5 \text{O}_2$ и $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 3\text{Ar}$. В качестве объекта для изучения устойчивости был избран поперечный детонационный фронт (BC на рис. 1), входящий в спиновую конфигурацию [5, 6], а также детонационные скачки, распространяющиеся по индукционной зоне при столкновении встречных спиновых детонаций. В обоих случаях реализуются предельно высокие значения T_- перед скачками, видимо, недостижимые для неразбавленных смесей другими способами. Указанные детонационные скачки являются «пересжатыми» по скорости на 15–20% по отношению к волне Чепмена — Жуге.

Экспериментально выяснились наличие и характер поперечных возмущений на исследовавшихся детонационных скачках. Напомним, что впервые поперечные возмущения на следе ядра спиновой детонации, оставляемом на предварительно

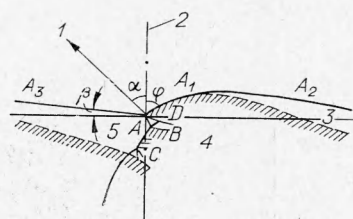


Рис. 1. Конфигурация скачков в спиновой детонации вблизи стенки трубы по [13].

1 — направление движения; 2 — ось трубы; 3 — сжатый газ; 4 — сгоревший газ; 5 — несгоревший газ.