

К ИССЛЕДОВАНИЮ НЕРАВНОВЕСНЫХ ЯВЛЕНИЙ ЗА ФРОНТОМ УДАРНОЙ ВОЛНЫ В ВОЗДУХЕ. ДИССОЦИАЦИЯ КИСЛОРОДА

Н. А. Генералов, С. А. Лосев

(Москва)

Цель настоящего исследования — экспериментальное изучение процессов возбуждения колебаний и диссоциации молекул за фронтом сильной ударной волны в воздухе. Наличие конечной скорости протекания этих процессов должно приводить к тому, что значения термодинамических и газодинамических параметров газа за ударной волной в какой-то степени будут отличаться от равновесных величин. Описываемые в настоящей работе результаты предварительного изучения кинетики неравновесных явлений — первая часть экспериментального исследования процессов, сопровождающих распространение сильных ударных волн в воздухе.

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных экспериментальному изучению кинетики физико-химических процессов за фронтом ударной волны в кислороде, азоте и их смесях с другими газами. Все эти исследования сделаны при помощи ударных труб.

Блекман [1] при помощи интерферометрической методики провел обширное исследование процесса релаксации энергии по колебательным уровням в кислороде, азоте и их смесях (релаксации колебаний кислорода в присутствии азота). Байрон [2] дополнил результаты Блекмана, делая фоторазвертку интерференционной картины распределения плотности за фронтом ударной волны. Кинетика диссоциации чистого кислорода и его смесей с аргоном, азотом, водородом исследовалась в работах [2-6]. При этом использовали самые различные методы: шликрен-метод [3], метод поглощения ультрафиолетового излучения [4, 5], интерференционный метод [2, 6]. Из этих работ следует, что константы скорости диссоциации кислорода (или характерное время диссоциации), полученные различными методами, совпадают по порядку величины. Существующий разброс результатов, по мнению некоторых авторов, следует отнести за счет неточности в определении температуры, так как скорость реакции диссоциации сильно зависит от температуры. Изучение образования окиси азота в отраженной ударной волне так называемым методом «закалки» для $T = 2000-3000^\circ \text{K}$ проведено Гликом и др. [7]. Результаты этой работы поправлены расчетами Даффа и Дэвидсона [8]. Реслер и Кэри [9], работая по методу, аналогичному примененному в работе [2], нашли, что вначале за фронтом ударной волны значение плотности газа ниже равновесного, а затем наблюдается область, где значение плотности превышает равновесное на 20%. К сожалению, в литературе пока отсутствуют данные по размерам зон диссоциации за фронтом ударной волны в воздухе кроме единственного значения, полученного Реслером и приведенного в работе [10].

Экспериментальная установка. Для изучения состояния воздуха за ударной волной был применен ранее использованный нами для исследования процесса диссоциации кислорода [5] метод абсорбционной спектроскопии. Как показали опыты [11], воздух при температуре $T \sim 4-5$ тыс. градусов обладает заметной поглощательной способностью лишь в дальней ультрафиолетовой области спектра; поэтому в работе использовали метод, позволявший регистрировать излучение вплоть до 2100 \AA .

Ударные волны получались в ударной трубе. Экспериментальная установка состояла из собственно ударной трубы, систем откачки трубы и наполнения ее газом, измерения скорости ударной волны и поглощения света за фронтом ударной волны.

Ударная труба состояла из двух камер — высокого давления длиной в 1 м и низкого давления длиной 3.5 м. Труба составлена из стальных секций; внутренняя поверхность хромирована. Внутренний диаметр трубы 50 мм. Рабочая секция находилась на расстоянии 2.5 м от диафрагмы, разделявшей камеры высокого и низкого давления. В конце трубы нахо-

дилась секция-расширитель для понижения общего давления после опыта и ослабления отраженной волны.

Камера низкого давления откачивалась форвакуумным насосом РВН-20 до давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и наполнялась воздухом, предварительно пропущенным через ловушку с жидким азотом. Начальное давление газа измерялось по масляному манометру с ошибкой менее 1%. Натекание в трубу вследствие недостаточной герметизации за время, необходимое для проведения эксперимента, не превышало $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Камера высокого давления, предварительно откачанная до давления в несколько миллиметров рт. ст., наполнялась водородом (под давлением 40—130 атм); давление контролировалось стрелочным манометром. Использовались медные и латунные диафрагмы толщиной от 0.2 до 0.62 мм. Применение диафрагм, калиброванных по толщине, позволило добиться удовлетворительной повторяемости экспериментов (разброс в значении получаемой скорости ударной волны не превышал 3—4%).

Скорость ударной волны измеряли при помощи ионизационных датчиков [12,13], вмонтированных в рабочую секцию на расстоянии 107 мм друг от друга. Регистрация импульсов от датчиков осуществлялась при помощи одного из каналов двухлучевого осциллографа ОК-17М. Ошибка в измерении скорости не превышала 1—2%.

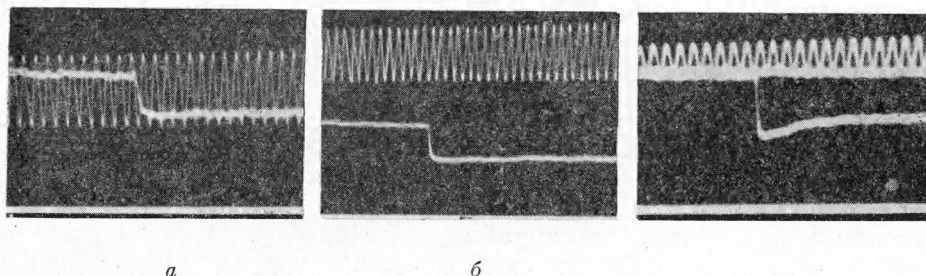
Для регистрации поглощения в ультрафиолетовой области спектра была собрана следующая оптическая схема. В качестве источника ультрафиолетового излучения со сплошным спектром использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-1000 Б; лампа помещалась в фокусе кварцевой линзы ($f = 75$ мм). Параллельный пучок света проходил через кварцевые окна рабочей секции перпендикулярно оси трубы; ширина пучка составляла 0,5 мм, высота — 5 мм. Другая линза ($f = 66$ мм) проектировала свет на входную щель кварцевого монохроматора с 60° призмой Корню и линейной дисперсией $9 \text{ \AA}/\text{мм}$ для $\lambda = 2200 \text{ \AA}$. За выходной щелью монохроматора был установлен фотоумножитель ФЭУ-18 с увиолевым окном, позволявшим работать в дальней ультрафиолетовой области спектра вплоть до $\lambda = 2100 \text{ \AA}$. Полезный сигнал снимался с нагрузки $2k\Omega$ и через катодный повторитель подавался на вход второго канала осциллографа ОК-17М. Разрешающее время канала регистрации импульсов, как показала проверка, составляло $\tau \sim 0,2 \mu\text{сек}$. Регистрируемые сигналы находились в пределах линейной области амплитудной характеристики усилителей.

Для увеличения отношения сигнала к шумам была собрана схема, при помощи которой на лампу ДКСШ-1000 в момент прохождения ударной волны мимо смотровых окон подавался дополнительный импульс тока. Импульс снимался с искусственной длинной линии, формирующей практически прямоугольный импульс тока длительностью $200 \mu\text{сек}$ и амплитудой около 900 а . В цепи разряда формирующей линии, кроме лампы ДКСШ-1000, стояли два тиратрона ТГИ-200, отпирающиеся в момент прихода синхронизирующего импульса. Интенсивность света в импульсе при работе в далекой ультрафиолетовой области оказалась вполне достаточной — в большинстве опытов на осциллограммах уровень шумов мал и сравним с толщиной осциллографического луча.

Уровень рассеянного света оценивался следующим образом: на пути света ставился светофильтр ВС, пропускавший лишь более длинноволновую область, чем та, на которую настроен монохроматор. Далее подавался импульс подсветки; тогда на экране осциллографа регистрировался уровень рассеянного света. Оказалось, что при соответствующей юстировке схемы рассеянный свет фотоумножителем практически не регистрируется вплоть до $\lambda = 2170 \text{ \AA}$. В более коротковолновой области уровень его становится заметным. Для уменьшения уровня рассеянного света оказалось необходимым тщательно чистить и промывать раствором серной кислоты смотровые кварцевые окна трубы после каждого трех-пяти опытов.

Описание результатов. Достижимые в опытах значения скорости ударной волны менялись в зависимости от начального перепада давлений на диафрагме от 2.1 до 4.6 км/сек.

В опытах исследовалось распределение поглотительной способности¹ воздуха за фронтом ударной волны в интервале $\Delta\lambda = 10 \text{ \AA}$ вблизи $\lambda = 2200 \text{ \AA}$. Образцы осциллограмм представлены на фиг. 1. Метками времени служили синусоидальные сигналы, подаваемые с генератора ГС-100И на вход того же канала регистрации после проведения опыта.



Фиг. 1. Осциллограммы распределения поглощения за фронтом ударной волны, распространяющейся в воздухе при $p_0 = 0.01 \text{ атм}$. Прямая линия — нулевой уровень. Частота калибровочной синусоиды — 1 мГц. Скорость ударной волны: (а) — $V_* = 2.43 \text{ км/сек}$, (б) — $V_* = 2.97 \text{ км/сек}$, (в) — $V_* = 3.29 \text{ км/сек}$

Оказалось, что форма получаемых осциллограмм зависит от условий опыта. В случае сравнительно слабых волн ($V_* < 2.3 \text{ км/сек}$ для $p_0 = 0.01 \text{ атм}$) за фронтом ударной волны происходит медленный рост поглощения (уменьшение сигнала подсветки) (фиг. 1а). При увеличении скорости ударной волны (при том же начальном давлении) передний фронт сигнала поглощения становится все более крутым, приближаясь к прямоугольному (фиг. 1б). Наконец, при $V_* \geq 3 \text{ км/сек}$ сразу же за фронтом ударной волны наблюдается значительное поглощение света; затем по мере удаления от переднего фронта уровень поглощения уменьшается и далее остается постоянным (фиг. 1в). С ростом скорости волны значение поглотительной способности непосредственно за фронтом ударной волны увеличивается.

Поскольку в этих опытах изменялась только скорость ударной волны (т. е. практически лишь температура газа за фронтом ударной волны), то из рассмотрения осциллограмм можно заключить, что характер поглощения и распределение поглотительной способности за фронтом волны в этих условиях связаны с процессами, протекающими непосредственно в самом нагретом воздухе.

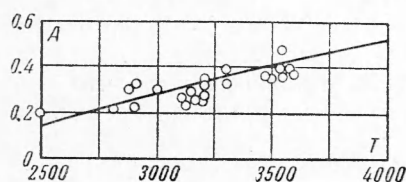
Влияние различных факторов на наблюдаемую кривую распределения поглощения света было проверено в ряде контрольных опытов. Проверилось, в частности, не является ли наблюдаемый максимум поглощения результатом наложения сигнала свечения (каких-либо примесей или самого воздуха), возникающего в газе за ударной волной. Для этого проводились повторные опыты при одинаковых начальных условиях без подсветки.

Оказалось, что регистрации какого-либо свечения не происходит (из-за малости величины напряжения питания ФЭУ). Опытами с использованием шлюрен-системы было обнаружено, что возможный наклон или изгиб ударного фронта давал вклад в наблюдаемый сигнал, по длительности не превышающий разрешающее время канала регистрации.

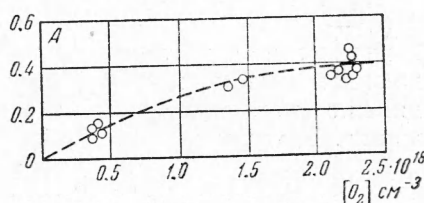
¹ Т. е. отношения интенсивности поглощенной доли подсвечивающего импульса к интенсивности света, проходящего через рабочую секцию трубы к моменту прихода ударной волны.

На отсутствие заметного влияния пограничного слоя на форму кривой поглощения света указывает то обстоятельство, что форма кривой поглощения сильно меняется даже при изменении скорости волны всего лишь на 10% в условиях, когда трудно ожидать существенного изменения характеристик пограничного слоя.

О наблюдаемом поглощении ультрафиолетового излучения нагретым воздухом. Для изучения вопроса о состоянии газа за ударной волной необходимо знать, какой газ и в какой степени поглощает свет в выделенном интервале спектра.



Фиг. 2



Фиг. 3

Фиг. 2. Зависимость поглощательной способности A от температуры на длине 5 см в области $\lambda = 2200 \text{ \AA}$ для концентрации молекулярного кислорода $2.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Фиг. 3. Экспериментальная зависимость поглощательной способности A от концентрации O_2 на длине 5 см в области $\lambda = 2200 \text{ \AA}$ при 3600° К

Известно, что молекулярный азот в этой области не обладает сколько-нибудь заметной поглощательной способностью [14]. Контрольные опыты с использованием в камере низкого давления азота подтвердили это — на осциллограммах не наблюдалось никакого изменения уровня подсветки. Предстояло еще решить вопрос о том, что дает основной вклад в наблюдаемое поглощение — молекулярный кислород или окислы азота, в частности NO. Для выяснения этого были проведены опыты, в которых изучалось поглощение в чистом кислороде и смеси 21% O_2 и 79% Ar («воздухе», в котором весь азот заменен аргоном, не поглощающим свет в области $\lambda = 2200 \text{ \AA}$). Оказалось, что сигналы, полученные для воздуха, близки к результатам, полученным для смеси 21% O_2 + 79% Ar как по форме, так и по амплитуде. Это дает основание заключить, что наблюдаемое при $\lambda = 2200 \text{ \AA}$ поглощение в воздухе в основном определяется молекулярным кислородом.

Величина поглощательной способности A связана с концентрацией поглощающих осцилляторов, т. е. зависит от температуры T и давления p . Для определения этой зависимости необходимо одновременно измерять все три величины. В нашем случае измерялись скорость ударной волны V_* и поглощательная способность A на различном расстоянии от переднего фронта волны и были известны параметры газа перед ударной волной. Знание скорости ударной волны и состояния газа перед волной позволяет вычислить равновесные значения термодинамических параметров воздуха за ударной волной [16]. С другой стороны, систематические измерения температуры воздуха за ударной волной в ударной трубе [13] показали, что при скоростях ударной волны от 1.9 до 4.3 км/сек и давлении газа за волной от 0.1 до 4 атм измеренная температура воздуха на расстоянии нескольких сантиметров от переднего фронта ударной волны удовлетворительно (с ошибкой ± 50 — 100° К) согласуется с расчетной, вычисленной в предположении о полном равновесии. Отсюда следует, что на расстоянии нескольких сантиметров от переднего фронта ударной волны (в области постоянного поглощения) можно считать поток равновесным. Это и позволило получить экспериментальную зависимость поглощательной способности от температуры и концентрации O_2 (фиг. 2 и 3).

Как было установлено в [15], основной причиной поглощения света в молекулярном кислороде в указанных условиях является поглощение в полосах Шумана — Рунге, возникающих вследствие переходов с колебательно-возбужденных уровней основного состояния $X^3\Sigma_g^-$ в состояние $B^3\Sigma_u^-$. Поэтому зависимость поглощательной способности от температуры будет определяться заселенностью тех колебательных уровней, с которых происходят переходы молекул, дающие вклад в наблюдаемое нами поглощение света. Оценим влияние изменения заселенности этих уровней на зависимость $A(T)$, пользуясь формулой Больцмана¹. Как известно [17], поглощение света в линии зависит от оптической толщины Nfl (N — число осцилляторов, f — сила осциллятора, l — длина пути) и контура линии поглощения (для реабсорбированных линий). Для качественной оценки, пренебрегая реабсорбцией, можно считать, что приближенно поглощательная способность пропорциональна оптической толщине. Тогда можно записать

$$Nfl \sim [O_2] q(v', v'') F(v'', I'', T) l$$

$$\text{где } F(v'', I'', T) = \frac{S_{I''} B_{v''}}{T Q_v(T)} \exp - \left\{ [G_0(v'') + B_{v''} I'' (I'' + 1)] \frac{hc}{kT} \right\}$$

Здесь v'' и I'' — колебательное и вращательное квантовое число основного состояния, $G_0(v'')$ и $B_{v''}$ — колебательная и вращательная постоянные уровня v'' , $Q_v(T)$ — колебательная статистическая сумма, $S_{I''}$ — вероятность перехода между вращательными уровнями основного и возбужденного состояния, h , c , k — соответственно: постоянная Планка, скорость света и постоянная Больцмана, $q(v', v'')$ — множитель Франка—Кондона, $[O_2]$ — концентрация молекулярного кислорода.

Расчеты показали, что в нашем случае в выделяемый монохроматором участок спектра попадает большое число линий, принадлежащих к разным полосам. В предположении, что перекрытие линий и полос не оказывает существенного влияния на ход зависимости $A(T)$, были вычислены произведения $q(v', v'') \cdot F(v'', I'', T)$ для каждой линии и суммированы по всем полосам, наблюдающимся при $\lambda = 2200 \text{ \AA}$. Для множителей Франка—Кондона $q(v', v'')$ были взяты значения, полученные нами в [15]. Оказалось, что для исследуемого поглощения наиболее существенный вклад дают переходы $X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^3\Sigma_u^-$, начинающиеся с четвертого и пятого колебательных уровней состояния $X^3\Sigma_g^-$. Температурная зависимость поглощательной способности как сумма произведений $q(v', v'') \cdot F(v'', I'', T)$ по всем регистрируемым состояниям нанесена в относительных единицах сплошной линией на график фиг. 2. Естественно, что с ростом температуры растет число молекул на верхних уровнях и, следовательно, при одинаковой концентрации $[O_2]$ увеличивается поглощательная способность A .

Из фиг. 3 видно, что поглощательная способность A сильно зависит от общей концентрации молекулярного кислорода $[O_2]$ (при постоянной температуре $T = 3600^\circ \text{ K}$). При этом можно отметить, что с ростом $[O_2]$ начинает сказываться реабсорбция и перекрытие линий в выделенном интервале спектра.

Уменьшение поглощательной способности в потоке за фронтом ударной волны можно связать, в соответствии с результатами, представленными на фиг. 2 и 3, с уменьшением температуры и концентрации $[O_2]$. В изучаемом интервале температур и давлений за фронтом ударной волны могут иметь место неравновесная диссоциация O_2 , постепенное возбуждение колебаний молекул N_2 , а также процесс образования NO .

¹ Наличие процесса диссоциации молекул кислорода нарушает равновесное распределение по уровням; однако, как показывают оценки, в случае кислорода это отклонение от формулы Больцмана для уровней ниже десятого несущественно.

Расчет изменения температуры вследствие указанных процессов (при $p = 1 \text{ атм}$) показывает, что при $T > 3000^\circ \text{ К}$ падение температуры за счет диссоциации O_2 наиболее значительно. Учитывая наличие сильной зависимости $A(\text{O}_2)$ (фиг. 3), можно заключить, что при $T > 3000^\circ \text{ К}$ изменение поглощательной способности за фронтом ударной волны определяется процессом диссоциации O_2 .

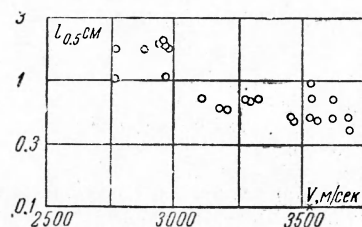
Размеры неравновесной зоны в воздухе. Проведенный анализ зависимости измеряемой поглощательной способности от температуры и концентрации позволяет перейти к объяснению полученных результатов. При сравнительно малых скоростях распространения ударной волны в воздухе и соответственно низких температурах ($T < 2500^\circ \text{ К}$), как показывают результаты работы [1], время релаксации колебаний O_2 значительно. Поэтому постепенное увеличение поглощения за фронтом ударной волны при малых V_* (фиг. 1а) можно связать с процессом заполнения верхних колебательных уровней (в частности, четвертого и пятого), т. е. с процессом релаксации равновесного распределения молекул O_2 по колебательным уровням.

В настоящей работе подробно изучалось распределение поглощательной способности за фронтом ударной волны при более значительных скоростях, когда все полученные осциллограммы имели вид, представленный на фиг. 1в. В этих условиях ($T \geq 3000^\circ \text{ К}$) время релаксации равновесного распределения молекул O_2 по колебательным уровням, согласно [1], в лабораторной системе отсчета меньше 0.2 мкс , т. е. разрешающего времени канала регистрации в наших экспериментах. Поэтому можно считать, что во всей наблюдаемой области за фронтом ударной волны существует равновесное распределение молекул O_2 по колебательным уровням (для уровней ниже десятого — см. примечание на стр. 68).

Размеры неравновесной зоны диссоциации O_2 в воздухе можно охарактеризовать расстоянием $l_{0.5}$ от переднего фронта ударной волны до точки, в которой разность между максимальным значением поглощательной способности вблизи фронта и постоянным уровнем поглощения вдали от скачка уменьшается наполовину. Для получения значения величины $l_{0.5}$ соответствующий интервал времени $\tau_{0.5}$, полученный из осциллограммы, умножался на величину скорости ударной волны (скорость ударной волны вдоль рабочей секции, как показали опыты, оставалась на длине 300 мм в пределах 1% постоянной).

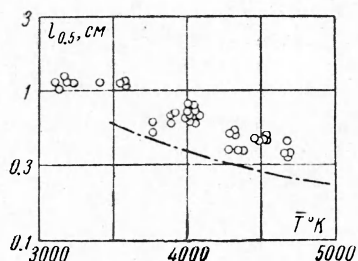
Экспериментальные результаты для зависимости характерной длины зоны диссоциации $l_{0.5}$ от скорости ударной волны для тех опытов, когда давление за ударной волной составляло $p \sim 1 \text{ атм}$ и отклонялось от этого значения не более чем на 18% , приведены на фиг. 4. Как видно из графика, точки имеют значительный разброс (до $\pm 50\%$), наличие которого можно связать как с ошибками непосредственного измерения времени $\tau_{0.5}$, так и с ошибками в измерении скорости ударной волны и начального давления, неидентичностью условий проведения различных опытов и т. п. Основной вклад в ошибку непосредственного измерения интервала времени $\tau_{0.5}$, составляющую $\pm 20-30\%$, дают шумы фотоумножителя и конечная толщина осциллографического луча. Несмотря на существующий разброс, из фиг. 4 отчетливо видно, что с ростом скорости длина неравновесной зоны в воздухе уменьшается.

Сравнение результатов с расчетом. В работе Даффа и Дэвидсона [8] проведен расчет распределения компонент за фронтом ударной волны в



Фиг. 4. Размеры неравновесной зоны $l_{0.5}$ в зависимости от скорости ударной волны при атмосферном давлении за волной (в полупологарифмическом масштабе)

воздухе в предположении, что диссоциация воздуха протекает по схеме:



Фиг. 5. Зависимость характерной длины неравновесной зоны в воздухе от средней температуры $\bar{T}^{\circ}\text{K}$ за фронтом ударной волны при атмосферном давлении за волной. Штрихпунктиром даны размеры соответствующей зоны релаксации колебаний в азоте по данным [1]

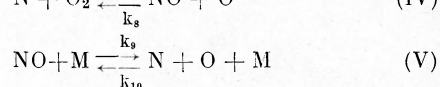
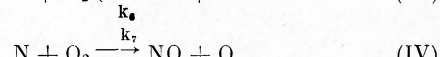
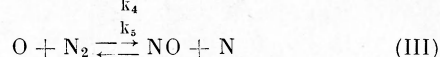
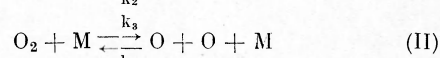
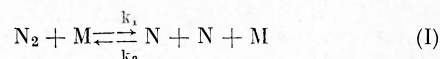
полученными в [8]. С этой целью были проведены опыты в условиях, соответствующих результатам расчета, представленным на фиг. 10 работы [8]. Полученные результаты даны в табл. 1; здесь p_0 — начальное давление перед волной, V_* — скорость ударной волны, $\tau_{0.5}^*$ — время полураспада молекул O_2 , т. е. время, за которое разность между исходной и равновесной концентрацией O_2 уменьшается вдвое (в системе координат, связанной с частицами газа). В последней строчке табл. 1 приведены расчетные значения. Совпадение измеренных и рассчитанного значений является слишком хорошим (возможно, оно до некоторой степени имеет случайный характер). Это позволяет сделать вывод о том, что исходные данные и принятая в [8] схема расчета в какой-то степени отвечают действительности.

Оценка влияния азота на процесс диссоциации кислорода в воздухе. Поскольку нами была зарегистрирована неравновесная зона, связанная с протеканием процесса диссоциации кислорода в воздухе, то представляет большой интерес сравнить эти результаты с опытными данными для диссоциации за фронтом ударной волны в чистом кислороде. Такое сравнение позволит оценить влияние азота на процесс диссоциации кислорода в воздухе. В соответствии с I—V для скорости изменения концентрации O_2 в воздухе можно записать¹

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_3' [\text{O}_2] [\text{O}_2] + k_3'' [\text{O}_2] [\text{O}] + k_3''' [\text{O}_2] [\text{N}_2] + k_7 [\text{O}_2] [\text{N}] - k_4 [\text{O}]^2 [\text{M}] - k_8 [\text{O}] [\text{NO}] \quad (1)$$

где k_3' — константа скорости диссоциации O_2 при столкновении O_2 и O_2 , k_3'' — то же при столкновении O_2 и O и k_3''' — при столкновении O_2 и N_2 . Расчеты показывают (см., например, фиг. 5 работы [8]), что влиянием

¹ В связи со сказанным выше реакция $\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$ не учитывается; это предположение нуждается, однако, в дополнительной проверке.



где k — константы скоростей соответствующих реакций.

Авторы не учитывали возможность образования двуокиси азота (например, путем реакции $\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$ с константой скорости k_{11}).

Для оценки правильности выбора основных реакций в механизме диссоциации воздуха представляет интерес сравнение экспериментальных результатов с расчетными,

Таблица 1

N_2/N_2 опытов	p_0 (мм рт. ст.)	V_* (км/сек)	$\tau_{0.5}^*$ (μ сек)
1	1	4.20	8.6
2	0.8	4.42	8.9
3	0.7	4.60	13.3
4	1	4.33	7.0
5	0.8	4.10	12.7
6	0.8	4.25	8.7
7	0.8	4.20	13.0
расчет	1	4.12	9

обратных реакций рекомбинации (последние два члена в выражении для $d[O_2]/dt$) вплоть до состояния, мало отличающегося от равновесного, при оценке можно пренебречь, так как скорость прямых реакций II и IV на $1 \div 2$ и более порядков почти по всей неравновесной зоне превосходит скорость обратных реакций.

Для чистого кислорода (не учитывая отдельно возможность диссоциации O_2 с промежуточным образованием O_3 — см. [5,8]) имеет место соотношение:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_3' [O_2] [O_2] + k_3'' [O_2] [O] \quad (2)$$

Из работы Байрона [2] следует, что $k_3''/k_3' \sim 4 \div 5$. В качестве абсолютного значения величины k_3' используем экспериментальные результаты Метьюза [6]¹. Труднее оценить значения k_3''' и k_7 . Для k_7 в работе [8] предлагается значение $1 \cdot 10^{11} \sqrt{T} \exp(-6200/RT)$ (моль/см³)⁻¹ сек⁻¹, полученное путем экстраполяции от температуры 400—520 °K; для k_3''' нет известных данных.

При сравнении данных по кислороду и воздуху целесообразно пользоваться не равновесным значением температуры, а каким-либо значением, характерным для условий протекания неравновесной диссоциации. В качестве такового нами была взята средняя арифметическая величина \bar{T} между конечным равновесным значением и значением, получаемым без учета затраты энергии на диссоциацию (т. е. значением температуры непосредственно за фронтом ударной волны до начала диссоциации). Такое определение пригодно лишь для приближенных оценок, так как разность между начальным и конечным значением температуры при большой скорости ударной волны будет настолько значительной (до тысячи и более градусов), что скорость диссоциации внутри неравновесной зоны будет сильно меняться.

В дополнение к экспериментам [2,5,6] нами были проведены опыты в кислороде (примесь азота в котором не превышала 1%) и воздухе для $\bar{T} \sim 3500-4000$ °K при различных парциальных давлениях O_2 . В ряде опытов, проведенных для $\bar{T} = 4000$ °K, парциальное давление кислорода в воздухе было вдвое меньше давления в случае чистого кислорода при той же средней температуре. Оказалось, что в воздухе в этих условиях характерная длина неравновесной зоны $l_{0.5}$ составляет около 0.5—0.8 см, в то время как в кислороде она равнялась 0.4—0.6 см. Это позволяет предполагать, что в этом случае отношение скорости диссоциации O_2 в чистом O_2 и воздухе²

$$r = \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right)_K / \left(\frac{d[O_2]}{dt} \right)_B$$

близко к $1 \div 2$. С другой стороны, в соответствии со сделанными предположениями и имеющимися данными

$$r = \frac{\{k_3' [O_2] [O_2] + k_3'' [O_2] [O]\}_K}{\{k_3' [O_2] [O_2] + k_3'' [O_2] [O] + k_3''' [O_2] [N_2] + k_7 [O_2] [N]\}_B} \quad (3)$$

Подставляя в это соотношение $k_3' \sim 4 \cdot 10^9$ (моль/см³)⁻¹ сек⁻¹ и взяв в качестве оценки для концентраций $[O_2]$ и $[O]$ средние значения между начальным и равновесным, в этом случае получаем (выражая концентрации в молярных долях):

$$k_3''' \xi_{O_2} \xi_{N_2} + k_7 \xi_{O_2} \xi_N \sim \left(\frac{9 \cdot 10^8}{r} - 3 \cdot 10^8 \right) \left(\frac{\text{моль}}{\text{см}^3} \right)^{-1} \text{сек}^{-1} \quad (4)$$

¹ Значения для k_3 , полученные Метьюзом [6], лежат между значениями, полученными в [2] и [5].

² Индекс «к» относится к реакциям в кислороде, индекс «в» — в воздухе.

Если положить в соответствии с [8], что $k_7 \sim 2.4 \cdot 10^{12} (\text{моль} / \text{см}^3)^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$ и для ξ_N принять максимальное значение, достигаемое в неравновесной зоне, то для k_3''' получается значение несколько меньшее, чем k_3' , т. е. эффективность столкновений $O_2 - N_2$ в процессе диссоциации O_2 меньше эффективности столкновений $O_2 - O_2$.

Обозначим скорости отдельных реакций через v

$$v_3' = k_3' \bar{\xi}_{O_2} \bar{\xi}_{O_2}, \quad v_3'' = k_3'' \bar{\xi}_{O_2} \bar{\xi}_{O_2}, \quad v_3''' = k_3''' \bar{\xi}_{O_2} \bar{\xi}_{N_2}, \quad v_7 = k_7 \bar{\xi}_{O_2} \bar{\xi}_N$$

и суммарную скорость диссоциации O_2 в воздухе через $W = -d\xi_{O_2}/dt$ (W_p — расчетные и $W_э$ — экспериментальные значения). Тогда, оценивая вклад различных реакций в кинетику диссоциации O_2 в воздухе, для двух значений температуры при $p = 1 \text{ атм}$ получим (размерность — $(\text{моль} / \text{см}^3)^{-1} \text{сек}^{-1}$) значения, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

$\bar{T}, ^\circ\text{K}$	В кислороде		В воздухе					
	v_3'	v_3''	v_3'	v_3''	v_3'''	v_7	W_p	$W_э$
3500	$6 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^6$	$\sim 1.3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^8$
4000	$3 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^8$	$7 \cdot 10^7$	$\sim 7 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^9$

При этом предполагалось, что приближенно $k_3'' \approx (4 \div 5) k_3'$, $k_3''' \approx k_3'$; для концентраций компонент взяты средние значения, кроме ξ_N , для которого было взято равновесное значение. Из таблицы следует, что в чистом кислороде основной является реакция $O_2 + O_2 \rightarrow 2O + O_2$. Недостаточная точность в знании k_3''' и k_7 , а также отсутствие данных по величине k_{11} не позволяют пока сделать однозначного выбора ведущей реакции в процессе диссоциации кислорода в воздухе (при $T = 3500 - 4000^\circ\text{K}$); можно лишь предполагать, что роль реакции $O_2 + N_2 \rightarrow 2O + N_2$ будет весьма значительной. Сравнение расчетного значения скорости диссоциации O_2 в воздухе с экспериментальным значением, полученным путем сравнения размеров неравновесных зон в кислороде и воздухе при $p = 1 \text{ атм}$, дает неплохое совпадение с точностью до множителя $2 \div 3$. То, что расчетные значения размера зоны неравновесной диссоциации (даже в предположении $k_3''' = k_3'$) больше полученных на опыте, находит свое объяснение в том, что размеры наблюдаемой зоны диссоциации O_2 за фронтом волны в воздухе являются несколько заниженными из-за влияния процесса возбуждения колебаний молекул N_2 , происходящего практически одновременно с диссоциацией O_2 . Для сравнения на фиг. 5 нанесены наши результаты измерения длины неравновесной зоны в воздухе (белые кружки) и данные по размерам зоны релаксации колебаний в азоте, полученные Блекманом [1], в зависимости от средней температуры за фронтом ударной волны. Поскольку размеры указанных зон мало отличаются друг от друга, можно предполагать, что задержка возбуждения колебаний N_2 приводит к наличию за фронтом волны более высокой температуры чем та, которая имела бы место при мгновенном возбуждении колебаний N_2 . Согласно оценкам, это завышение в наших условиях может достигать 400°K . Естественно, что более высокая температура, обусловленная задержкой возбуждения колебаний N_2 , ведет к сокращению времени, необходимого для диссоциации O_2 в воздухе. Поэтому следует считать, что полученные экспериментальные величины $d\xi_{O_2}/dt$, приведенные выше, являются лишь верхней границей значений для скорости диссоциации кислорода в воздухе.

О сложном характере влияния азота на диссоциацию O_2 за фронтом ударной волны в воздухе свидетельствуют предварительные опыты, проведенные в других участках спектра, а также опыты при начальном дав-

лении $p_0 = 0.05$ атм. В этом случае удалось обнаружить распределение концентрации O_2 за фронтом ударной волны в воздухе, аналогичное тому, что получили Реслер и Кэри [9] — концентрация O_2 в некоторой точке внутри неравновесной зоны несколько ниже равновесной; затем происходит приближение к равновесному значению. Авторы работы [9] связывают это с тем, что диссоциация O_2 может несколько опередить процесс релаксации колебаний N_2 ; из-за наличия более высокой температуры глубина диссоциации O_2 сначала превышает равновесную, а затем, по мере завершения процесса возбуждения колебаний N_2 , несколько уменьшается и приближается к равновесной.

Выводы. В результате проведенной первой части исследования неравновесных явлений за фронтом ударной волны в воздухе удалось, применяя для изучения состояния газа метод поглощения ультрафиолетового излучения, обнаружить неравновесные зоны диссоциации кислорода и измерить их продолжительность.

При атмосферном давлении за фронтом ударной волны характерная длина неравновесной зоны в среднем равна 1.3 см при $V_* = 2.8$ км/сек и 0.5 см при $V_* = 3.7$ км/сек. Полученные результаты указывают на правильность выбора основных реакций диссоциации воздуха в работе Даффа и Дэвидсона [8].

Проведенные для сравнения опыты в чистом кислороде позволили оценить влияние азота на процесс диссоциации кислорода в воздухе. Отмечено, что эффективность столкновений $O_2 - N_2$ в процессе диссоциации O_2 меньше эффективности столкновений $O_2 - O_2$. Получены верхние границы значений скорости диссоциации O_2 в воздухе для средней температуры $T = 3500-4000$ °К и давления $p = 1$ атм.

Одновременное развитие процесса возбуждения колебаний N_2 усложняет процесс диссоциации O_2 в воздухе.

Московский государственный
университет
Физический факультет

Поступила
19 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Blackman V. Vibrational relaxation in oxygen and nitrogen. *J. Fluid Mech.*, 1956, I, No. 1, 61.
2. Bayron S. R. Measurement of the rate of dissociation of oxygen, *J. Chem. Phys.*, 1959, 30, No. 6, 1380.
3. Glick H. S., Wurster W. H. Shock tube study of dissociation relaxation in oxygen, *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, No. 5, 1224.
4. Camas M., Camm J., Feldman S., Keck J., Petty C. Chemical relaxation in air, oxygen and nitrogen, I. A. S. Preprint № 802, N. Y., 1958.
5. Лосев С. А. Исследование процесса диссоциации кислорода за сильной ударной волной. Докл. АН СССР, 120, № 6, 1291, 1958.
6. Matthews D. Interferometric measurement in the shock tube of the dissociation rate of oxygen. *Phys. Fluids*, 1959, 2, No. 2, 170.
7. Glick H. S., Klein J. J., Squire W. Single-pulse shock tube studies of the kinetics of the reaction $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ between 2000—3000°K. *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, No 4, 850.
8. Duff R. E., Davidson H. Calculation of reaction profiles behind steady state shock waves II. The dissociation of air. *J. Chem. Phys.*, 1959, 31, No. 4, 1018.
9. Resler E. L., Cary B. B. Dissociation of air behind strong shock waves. Threshold of space. *Proc. Conf. Chem. Aeron*, 320, Pergamon Press, 1957.
10. Logan J. G. Relaxation phenomena in hypersonic aerodynamics. I. A. S. Preprint No. 728, N. Y., 1957.
11. Лосев С. А., Генералов Н. А., Терехина Л. Б. О поглощении ультрафиолетового излучения за ударной волной в воздухе. *Опт. и спектр.*, 1960, 8, № 4, 569.
12. Knight H. T., Duff R. E. Precision measurement of detonation and strong shock velocity in gases. *Rev. Sci. Instr.* 26, No. 3, 257, 1955.
13. Файзулов Ф. С., Соболев Н. Н., Кудрявцев Е. М. Спектроскопическое исследование состояния газа за ударной волной. *Опт. и спектр.*, 1960, 8, No 5, 585; No 6, 761.
14. Wartenberg H. Über die Ultravioletabsorption des Sauerstoffes. *Physik. Zeitschr.*, 1910, 11, No. 25, 1168.
15. Лосев С. А. О поглощении ультрафиолетового излучения кислородом, нагретым до температуры в несколько тысяч градусов. *Научн. докл. высш. шк. Физ.-мат. науки*, 1958, № 5, 197.
16. Физическая газодинамика, Сборник под ред. А. С. Предводителя, Изд. АН СССР, М., 1959.
17. Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure of diatomic Molecules*. 2-nd Edition, 1951.