

Различие экспериментальных и теоретических температур воспламенения и потухания составляет 5 и 8°C соответственно. Оно объясняется ошибками эксперимента, так как в точках касания кривых теплоотвода и теплоприхода точность результатов ухудшается.

Отделение ИХФ
АН СССР, Черногловка

Поступила в редакцию
4/1 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1941, 11, 6, 493.
2. Я. Б. Зельдович, Ю. А. Зысин. ЖТФ, 1941, 11, 6, 501.
3. C. Van Heerden. Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 1942; Chem. Eng. Sci., 1958, 14, 1.
4. O. Bilous, N. R. Amundson. A. I. Ch. E. J., 1955, 1, 4, 513.
5. R. Agis, N. R. Amundson. Chem. Eng. Sci., 1958, 7, 3, 121.
6. В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ТОХТ, 1975, 9, 6, 863.
7. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1975, 224, 2, 402.
8. Г. М. Кандратьев. Тепловые измерения. М.—Л., «Машгиз», 1957.
9. Р. Хувинк, А. Ставерман. Химия и технология полимеров. М.—Л., «Химия», 1965.
10. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Г. Абрамова. ЖФХ, 1967, 1, 179.

РЕКОМБИНАЦИЯ ДИССОЦИИРОВАННОГО БРОМА В УСЛОВИЯХ СВЕРХЗВУКОВОГО РАСШИРЕНИЯ В СОПЛЕ

*А. П. Генич, Ю. П. Мягков, С. В. Куликов,
Г. Б. Манелис, С. Л. Черешнев*

Диссоциация молекулярного брома при высоких температурах интенсивно исследовалась в ударных волнах [1—6]. Основным стимулом таких исследований был прогресс в понимании процессов распада двухатомных молекул. Константы скорости диссоциации получены при изучении временных профилей поглощения [1, 2, 4—6] и эмиссии света [3] за ударными волнами.

Константы скорости рекомбинации атомов брома, полученные в этих работах путем пересчета констант диссоциации через константу равновесия $k_r = k_d/K_e$, неплохо согласуются между собой, но имеют неоправданно сильную (по сравнению с теоретической) отрицательную температурную зависимость. Кроме того, они не согласуются с низкотемпературными данными, полученными прямым измерением скорости рекомбинации при импульсном фотолизе Br_2 [7, 8].

Качественно другим методом исследования кинетики рекомбинации при высоких температурах является изучение сверхзвукового расширения термически диссоциированного газа в сопле. Конечная скорость атомной рекомбинации приводит к состоянию газа в сверхзвуковом потоке, характеризующемуся неравновесными значениями его термодинамических параметров и концентраций компонентов. Исследованию таких неравновесных течений в соплах посвящено значительное число работ, обзор которых сделан в [9, 10].

Сопоставление экспериментальных данных о степени неравновесности потока с результатами численных расчетов течения позволяет в некоторых случаях определить величину константы скорости атомной рекомбинации. В настоящей работе представлены результаты такого изучения рекомбинации атомов брома в среде аргона, которые истекают из сопла, установленного в конце ударной трубы. В опытах

измерялось поглощение света молекулярным бромом вдоль сопла, начальное давление газа и скорости падающей и отраженной ударных волн. Остальные величины вычислялись в предположении одномерного течения газа в ударной трубе и сопле.

Эксперименты проводились на ударной трубе из нержавеющей стали круглого сечения с внутренним диаметром 76 мм. Камеры высокого и низкого давления длиной 1,5 и 4,5 м соответственно разделялись перед опытом диафрагмами из меди или алюминия толщиной 1–2 мм. В конце камеры низкого давления устанавливалось сопло, ниже по потоку размещалась вторая диафрагма из алюминиевой фольги толщиной 0,05 мм и расширительный бак объемом около 250 л. Откачка трубы и бака осуществлялась форвакуумным насосом до остаточного давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Натекание трубы вследствие недостаточной герметизации не превышало 10^{-4} мм рт. ст. В опытах использовалось плоское клиновидное сопло, изготовленное в виде цилиндрической вставки в канал ударной трубы. Полный угол раствора сопла составлял 15° . Критическое сечение сопла имело форму щели шириной 1,6 мм. Контур дозвукового участка сопла составлял часть окружности с радиусом, равным высоте критического сечения. Сопловая вставка могла перемещаться в канале трубы относительно смотровых окон таким образом, чтобы при неподвижной системе регистрации доступными для зондирования были различные участки сверхзвукового потока.

Для измерения поглощения света молекулярным бромом в потоке использовался абсорбционный спектральный анализ. Оптическая система регистрации включает источник света (ксеноновая дуга или вольфрамовая лампа), коллиматоры и модуляторы светового пучка, монохроматоры (ДМР-4 и ЗМР-3) для выделения двух участков спектра при 4100 и 4900 Å, фотоумножители. ФЭУ-1 регистрирует начальную интенсивность света, а ФЭУ-2 и ФЭУ-3 — интенсивность света, прошедшего через сопло. Размеры светового пучка ограничивались щелями на смотровых окнах трубы до 1 мм по ширине и 10 мм по высоте. Сигналы с нагрузочных сопротивлений фотоумножителей через катодные повторители поступали на вход осциллографа С1-33. Перед опытом все сигналы тщательно уравнивались, затем напускалась исследуемая смесь (все опыты выполнены со смесью 5% $\text{Br}_2 + 95\% \text{Ar}$), измерялось начальное поглощение света. Смесь молекулярного брома с аргоном нагревалась отраженной от торца ударной волной. При этом большая часть Br_2 диссоциировала и образовавшиеся атомы истекали из сопла. Скорости падающей и отраженной ударных волн измерялись базисным методом с помощью пьезоэлектрических датчиков с точностью $\sim 1\%$.

Измерения показали, что во всех опытах скорость отраженной волны на 7–10% меньше, чем это следует из «идеальной» теории. Подобное уменьшение скорости отраженной ударной волны в аргоне, которое наблюдали и ранее [11], связано с особенностями отражения одноатомного газа от твердой стенки [12]. Равновесные параметры газа за отраженной волной, вычисленные из законов сохранения с учетом процесса диссоциации, определялись по измеренным величинам скорости отраженной ударной волны, начального давления и температуры газа.

Далее везде принималось, что параметры газа за отраженной волной (T_5, p_5) совпадают с параметрами газа перед входом в сопло (T_0, p_0).

В опытах использовались химически чистые газы: аргон из стандартных баллонов и бром, подвергнутый предварительной очистке путем вакуумной дистилляции. Смесь готовилась в специальном смесителе. В качестве толкающего газа использовался гелий.

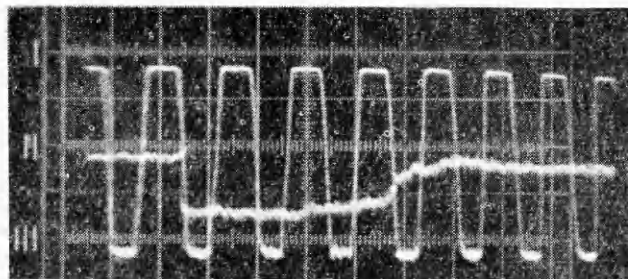


Рис. 1. Типичная осциллограмма пропускания света с $\lambda=4100$ А, развертка $2,5 \cdot 10^{-4}$ с/дел, $T_0=3400$ К, $p_0=30$ атм.

В проведенных опытах начальное давление газовой смеси $\text{Br}_2 + \text{Ar}$ в ударной трубе варьировалось в диапазоне 50—200 мм рт. ст. Скорость падающей ударной волны изменялась от $1,10 \cdot 10^3$ до $1,55 \cdot 10^3$ м/с. Это соответствовало изменению T_0 в диапазоне 2000—4500 К, а p_0 — в диапазоне 5—30 атм. Подобный выбор параметров газовой смеси при заданных условиях ее расширения в сопле определяется целесообразностью использовать в эксперименте область кинетических течений, далекую как от квазиравновесных, так и от квазизамороженных режимов. Кроме того, неравновесный поток должен содержать достаточную для измерения поглощения концентрацию молекулярного брома.

Образец осциллограммы распределения поглощательной способности излучения при $\lambda=4100$ А в сечении сопла, расположенном на расстоянии 3,2 см от торца, представлен на рис. 1. После короткого нестационарного участка, обусловленного процессом запуска сопла [13], устанавливается область стационарного течения. В данном случае стационарному участку соответствует больший сигнал ΔJ или большее по сравнению с начальным пропускание света. На втором луче модулированный сигнал соответствует начальной интенсивности J_0 . Пропускание света в сопле перед опытом J/J_0 плюс его изменение в ходе опыта $\Delta J/J_0$ дают полное пропускание света газовым потоком.

При использованных в данной работе параметрах газовой смеси и условий ее расширения в потоке должно сохраняться равновесное распределение по колебательным степеням свободы. Это следует хотя бы из того, что характерное газодинамическое время $t = (1/\rho \cdot d\rho/dt)^{-1}$ много больше времени колебательной релаксации Br_2 [14]. Для проверки этого положения были проведены опыты по определению колебательной температуры газа в потоке. В постоянном сечении сопла измерялось пропускание света одновременно в двух участках спектра ($\lambda=4100$ и 4900 А).

Из закона Бэра

$$\ln T_1 / \ln T_2 = \varepsilon_1(T_{\text{к}}) / \varepsilon_2(T_{\text{к}}),$$

т. е. отношение логарифмов пропускания в двух участках спектра равно отношению коэффициентов молярной экстинкции. Это отношение является функцией колебательной температуры, если в процессе релаксации сохраняется больцмановское распределение по колебательным уровням.

Коэффициенты экстинкции Br_2 при комнатной температуре определены из закона Бэра. Полученная величина 380 ± 10 л/(моль·см) хорошо согласуется с данными Шульцера и Виланда [15]. Зависи-

мость ϵ_1 и ϵ_2 от температуры, определенная в падающих ударных волнах, также совпадает и с данными [5], и с предсказаниями Шульцера и Виланда. Поэтому зависимость $\epsilon(T)$ принималась в настоящей работе такая же, как и в [5].

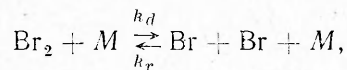
Измерения, выполненные в сечении, расположенном на 3,2 мм от торца, показали, что при различных начальных условиях колебательная температура в пределах ошибки опыта совпадает с расчетной поступательной температурой.

Для расчета параметров потока рассматривалось стационарное течение идеальной газовой смеси в сопле с химической неравновесностью. Задача решалась в одномерном приближении без учета вязкости, теплопроводности и диффузии. Уравнения газодинамики для этого случая

$$\begin{aligned} \rho \text{ и } A = \text{const}, \quad \rho u \cdot du/dx = -dp/dx, \quad d/dx(H + u^2/2) = 0, \\ p = \rho RT/\mu, \quad u = 1/\alpha, \quad \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3, \\ H = H_1\alpha_1 + H_2\alpha_2 + H_3\alpha_3. \end{aligned}$$

Здесь ρ , u — плотность газовой смеси и скорость потока, p , T — давление и температура газовой смеси, $A(x)$ — площадь поперечного сечения сопла, H — энтальпия единицы массы газовой смеси, μ — молекулярный вес смеси, H_1 , H_2 , H_3 — мольные энтальпии, α_1 , α_2 , α_3 — количество молей в единице массы смеси Br_2 , Br и Ar соответственно.

Уравнения химической кинетики, описывающие реакцию



где $M = \text{Br}_2$, Br , Ar , имеют вид

$$\begin{aligned} u \frac{d\alpha_1}{dx} = -k_d\alpha_1 + k_r\rho\alpha_2^2, \\ u \frac{d\alpha_2}{dx} = -2(-k_d\alpha_1 + k_r\rho\alpha_2^2). \end{aligned}$$

Здесь $k_d = K_e \cdot k_r$, $k_r = (k_{r1}\alpha_1 + k_{r2}\alpha_2 + k_{r3}\alpha_3) \cdot \rho$, а k_{r1} , k_{r2} , k_{r3} — константы атомной рекомбинации брома, когда третьим партнером по столкновению является Br_2 , Br или Ar .

При численном решении задачи уравнения газодинамики интегрировались методом Эйлера с пересчетом [16], а кинетические уравнения — методом Ньютона [17]. Это позволяло начинать расчет из дозвуковой равновесной области и преодолеть трудности, обычно возникающие в задачах такого рода, связанные с интегрированием кинетических уравнений вблизи равновесия.

Особая точка, возникающая вблизи критического сечения, проходила путем итерационного подбора массового расхода и сшивки ветвей решения в этой точке. Все вычисления выполнены на ЭВМ БЭСМ-6.

На рис. 2 представлены расчетные распределения температуры, плотности и концентрации Br_2 при течении смеси диссоциированного брома с аргоном в типичном эксперименте.

Величины констант скорости атомной рекомбинации k_{r1} и k_{r2} , заложенные в расчеты, заимствованы из [8], а k_{r3} использована как варьируемый параметр. Такое разделение оправдано тем, что опыты проводились при низком содержании Br_2 в Ar . В этих условиях скорость рекомбинации определяется в основном реакцией $\text{Br} + \text{Br} + \text{Ar} \rightarrow \text{Br}_2 + \text{Ar}$ с константой скорости k_{r3} и практически не зависит от k_{r1} и k_{r2} . Темпера-

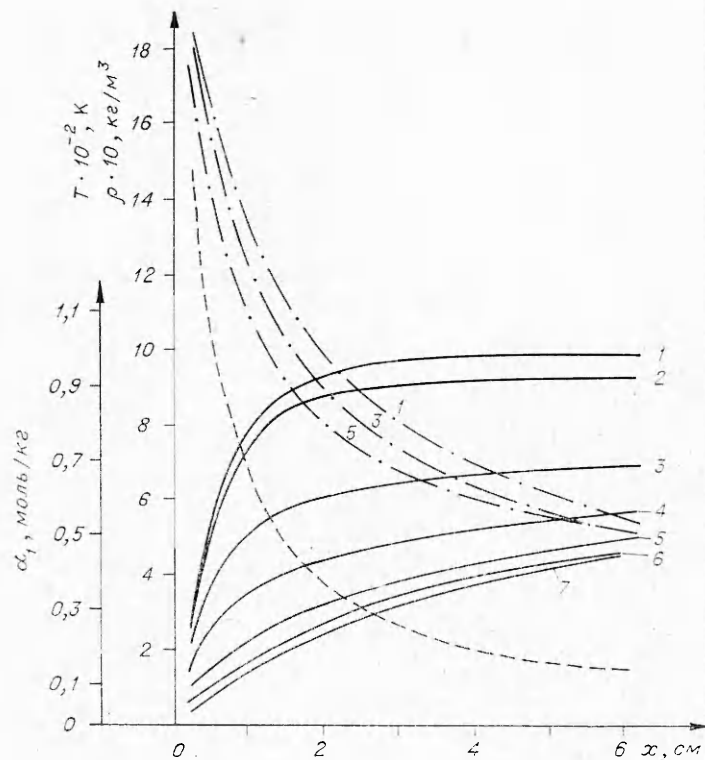


Рис. 2. Расчетные распределения параметров газовой смеси по соплу; $T_0=3400$ К, $p_0=30$ атм.

$k_0, \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1— 10^{16} , 2— $10^{15,5}$, 3— 10^{15} , 4— $10^{14,5}$, 5— 10^{14} , 6— $10^{13,5}$, 7— 10^{13} .
 — концентрация Br_2 ; - - - - плотность; - · - · - температура.

турная зависимость для варьируемой константы скорости выбрана в виде $k_0(T/T_0)^{-1}$, где k_0 не зависит от температуры. Такая зависимость обычна для рекомбинации атомов и многократно постулировалась в ряде работ, например [18].

Чтобы сравнивать расчетные результаты с экспериментальными, необходимо перейти к величинам, которые измеряются в опыте. На рис. 3 представлены расчетные распределения поглощательной способности газовой смеси совместно с экспериментально измеренными. Поглощение, обусловленное пограничным слоем, согласно оценкам, сделанным

в рамках модели вытеснения [19], составляет 0,02—0,03. Сопоставление расчетных и измеренных распределений поглощения показывает, что лучшее согласие этих величин достигается при $k_{r3}=10^{14,1}(T/3400)^{-1} \text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

Аналогичным образом были обработаны остальные опыты, в которых изменялись начальная температура

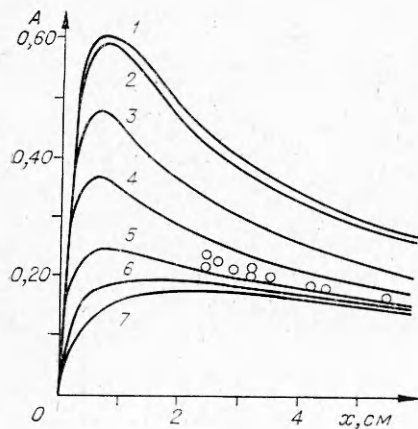


Рис. 3. Расчетное и экспериментальное распределение поглощения света A по соплу при $\lambda=4100 \text{ \AA}$. Обозначения аналогичны рис. 2.

и давление. Полученные результаты представлены в таблице.

На рис. 4 константы скорости рекомбинации сравниваются с результатами других исследований [3, 4, 6—8] и с теоретическими предсказаниями [20]. Теория хорошо описывает низкотемпературные данные, полученные в импульсном фотолитзе [7, 8]. В области температур 1000—2000 К результаты, полученные в ударных волнах [3, 6], также удовлетворительно согласуются с предсказаниями теории. Исключением является работа [4], которая, согласно последним данным [6], по-видимому, дает в этой области завышенные результаты. В области температур выше 2000 К измерения, выполненные в ударных волнах, дают во всех случаях более низкие константы скорости рекомбинации, чем это следует из теории. Данные настоящей работы тем не менее удовлетворительно согласуются с последней. Связано это, на наш взгляд, с тем, что в области высоких температур диссоциация начинает перекрываться с колебательной релаксацией и оба процесса уже нельзя строго разделить. При этом среднее время распада возрастает по сравнению с величиной, которая получилась бы при пренебрежении перекрыванием двух процессов. Если это среднее время отождествить с некой эффективной константой скорости, то она будет соответственно меньше по величине, которая получилась бы при разделении процессов.

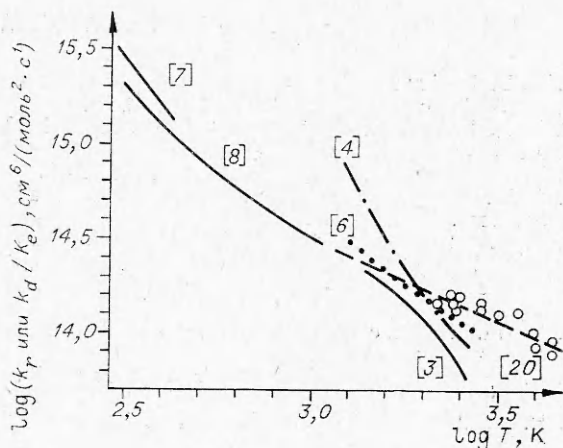


Рис. 4. Константы скорости рекомбинации для Br в аргоне.

mm рт. ст	$u_s \cdot 10^{-3}$, м/с	$u_r \cdot 10^{-3}$, м/с	T_0 , К	p_0 , атм	$\log k_0$, см ⁶ /(моль ² ·с)
51	1,18	0,58	2400	7,5	14,18
60	1,18	0,58	2400	8,8	14,12
50	1,14	0,56	2200	6,6	14,15
41	1,19	0,59	2500	6,3	14,18
41	1,20	0,58	2500	6,5	14,15
30	1,28	0,62	2950	5,8	14,11
102	1,26	0,61	2850	18,0	14,15
79	1,32	0,63	3200	16,2	14,08
50	1,44	0,69	4000	13,2	14,02
55	1,53	0,72	4550	16,3	13,90
108	1,42	0,63	3700	27,0	13,96
84	1,45	0,69	4050	22,1	13,93
129	1,38	0,66	3500	29,8	14,10
119	1,32	0,63	3200	24,1	14,06

В отличие от сказанного при рекомбинации повышение температуры приводит к разделению во времени химических процессов и процессов релаксации. Поэтому в области высоких температур отношение констант скоростей диссоциации и рекомбинации может отличаться от константы равновесия [21, 22]. В этих условиях только прямой экспериментальный метод, аналогичный описанному, в состоянии дать информацию о скоростях атомной рекомбинации.

Отделение ИХФ
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию
9 /II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. B. Palmer, D. E. Hornig. J. Chem. Phys., 1957, 26, 98.
2. D. Britton. J. Chem. Phys., 1960, 64, 742.
3. R. K. Boyd, G. Burns a. o. Chem. Phys., 1968, 49, 3804.
4. M. Warshay. J. Chem. Phys., 1971, 54, 4060.
5. В. А. Максименко. Канд. дис. МГУ, 1972.
6. A. R. Brienza, W. D. Kygh, H. B. Palmer. 9-th Int. Shock. Tube Symp., Stanford, 1973, p. 406.
7. R. L. Strong, I. C. W. Chien a. o. J. Chem. Phys., 1957, 26, 1287.
8. J. K. K. Ip, G. Burns. J. Chem. Phys., 1969, 51, 3414.
9. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М., «Машиностроение», 1972.
10. В. М. Хайлов. Химическая релаксация в соплах реактивных двигателей. М., «Машиностроение», 1975.
11. R. Strehlow, A. Cohen. J. Chem. Phys., 1959, 30, 257.
12. Н. Н. Кудиш, В. А. Рыков. ЖВМ и МФ, 1973, 13, 1288.
13. H. O. Amann, H. Reichenbach. 9-th Int. Shock Tube Symp., Stanford, 1973, p. 96.
14. R. C. Millican, D. R. White. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3209.
15. P. Sulzer, K. Wieland. Helv. Phys. Acta, 1952, 25, 653.
16. В. Э. Милн. Численное решение дифференциальных уравнений. М., ИЛ, 1955.
17. А. И. Вольперт, В. Т. Гонтковская и др.—В сб.: Математические проблемы химии. Новосибирск, «Наука», 1973.
18. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
19. А. Ф. Бурке, К. Д. Бирд.—В сб.: Современная техника аэродинамических исследований при гиперзвуковых скоростях. М., «Машиностроение», 1965.
20. V. H. Shui, I. P. Appleton, J. C. Keck. 13-th Symposium (International) on Combustion. Pittsburg, 1971, p. 21.
21. Е. Е. Никитин. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газе. М., «Химия», 1970.
22. Н. М. Кузнецов. ФГВ, 1973, 9, 5, 683.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-НЕРАВНОВЕСНОГО РАСШИРЕНИЯ СМЕСИ $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$

Г. А. Евсеев, В. В. Калужный, Л. Е. Ким

1. При сверхзвуковом расширении в соплах смеси газов $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$ образуется инверсная населенность колебательных уровней 00^0_1 и 10^0_0 молекулы углекислого газа [1—3]. Очевидно, что для получения максимально возможного значения инверсной населенности необходимо оптимизировать режим расширения и состав смеси газов. Такая задача решалась в работах [4, 5], однако использованный в них способ представления многопараметрических зависимостей затрудняет нахождение и анализ оптимальных значений всех определяющих течение параметров.

В настоящей работе задача о нахождении оптимальной величины инверсной населенности решается в два этапа. Сначала рассчитывается колебательно-неравновесное расширение в сверхзвуковом сопле смеси газов $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$ при различных соотношениях компонентов и значениях температуры и давления торможения T_0 и p_0 . Затем полученные результаты представляются в виде номограммы из выравненных точек, что позволяет быстро находить максимально возможное значение инверсной населенности или коэффициента усиления и исследовать зависимости этих функций от различных параметров.

2. Расчет процессов колебательного обмена энергией в расширяющейся смеси $\text{CO}_2\text{—N}_2\text{—H}_2\text{O}$ обычно проводится в предположении вы-