

УДК 533.6.011.8

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ
В НЕСТАЦИОНАРНОЙ ОБЛАСТИ ТЕЧЕНИЯ ЗА ФРОНТОМ
СИЛЬНЫХ УДАРНЫХ ВОЛН В СМЕСЯХ ОКИСЛОВ УГЛЕРОДА
С АЗОТОМ И АРГОНОМ**

ДУШИН В. К., ИБРАГИМОВА Л. Б.

Одним из основных вопросов гиперзвуковой газодинамики является вопрос о параметрах высокотемпературного потока газа за фронтом сильных ударных волн. Знание этих параметров, существенно зависящих от физико-химических процессов, протекающих в ударных волнах, позволяет правильно решать многие прикладные задачи. К настоящему времени выполнено большое число как теоретических, так и экспериментальных работ, посвященных исследованию физико-химических процессов в сложных смесях газов при высоких температурах, например в воздухе [1]. Меньше исследованы физико-химические процессы в смесях газов CO_2 — N_2 .

1. Состояние вопроса и постановка задачи. Объектом данного исследования являлась смесь газов CO (или CO_2) и N_2 за фронтом сильных ударных волн при температурах 4000 — 10000°K . Цель исследования состояла в изучении механизма физико-химических процессов в нестационарной области течения газа за фронтом ударной волны, ответственного за поведение сильно излучающих молекул CN , C_2 и атомов C , а также в определении количественных характеристик химических реакций. В качестве инструмента исследования использована ударная труба, с помощью которой были получены распределения интенсивности излучения нескольких компонент — CN , C_2 и C — за фронтом ударных волн.

В предшествующих экспериментальных работах на ударных трубах, выполненных в основном в 60-е годы [2—5], наблюдение, как правило, велось за одной молекулярной компонентой. Отсутствие данных о механизме и скоростях возбуждения электронных состояний молекул, наличие в высокотемпературной смеси газов большого количества компонент и химических реакций с неизвестными константами скоростей не давали возможности выделить основные процессы, определяющие количественное и временное поведение интенсивности излучения молекул и атомов за фронтом ударной волны. За последние годы появились экспериментальные и теоретические работы, посвященные исследованию релаксации внутренних степеней свободы молекул, диссоциации и рекомбинации многих молекул, а также ряда обменных реакций. Это позволило выполнить более полное и систематическое исследование кинетики физико-химических процессов в высокотемпературной смеси газов CO (CO_2) — N_2 — Ar . Излучение в спектрах молекул CN , C_2 и атомов C , наблюдаемое в ударной трубе, дает информацию о заселенности соответствующих возбужденных электронных состояний, поэтому важно знать механизм и время возбуждения электронных состояний. Согласно механизму работы [6], равновесное возбуждение электронных состояний осуществляется за время, сравнимое с временем вращательно-колебательной релаксации молекул. Поскольку процессы установления равновесия по внутренним степеням свободы протекают намного быстрее химической релаксации, то можно

считать, что в каждый момент времени за фронтом ударной волны вращательные, колебательные и электронные степени свободы находятся в равновесии с поступательными и по всем энергетическим состояниям молекул CN существует больцмановское распределение с температурой, соответствующей текущей поступательной температуре. Допустим, что данный вывод справедлив и для других молекул и атомов, образующихся в ударной волне, так что в каждый момент времени t в нестационарной области потока (которая характеризуется отсутствием термодинамического равновесия и нестационарным излучением) для интенсивности излучения I_i справедливо соотношение

$$(1.1) \quad I_i \sim [A]_i \exp(-E^*/kT_i)$$

где $[A]_i$ — концентрация компоненты A , E^* — энергия излучающего электронного состояния, T_i — поступательная текущая температура, k — постоянная Больцмана.

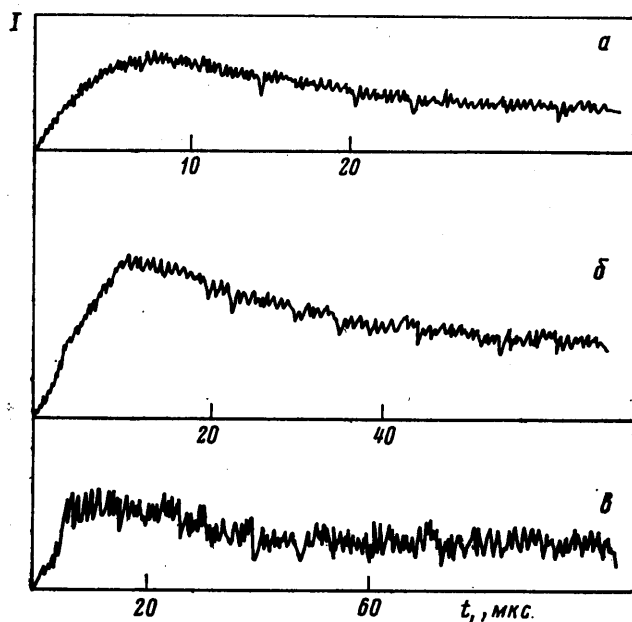
Соотношение (1.1) устанавливает зависимость интенсивности I только от концентрации компоненты и текущей температуры, позволяя объяснить распределение $I=f(t)$ в нестационарной области течения за фронтом только кинетикой химических реакций в образовании соответствующей компоненты. Поэтому полученные в эксперименте осциллограммы излучения молекул CN, C_2 и атома C за фронтом ударной волны явились исходным материалом для установления механизма химических реакций в смеси газов $CO_2 - N_2$ при высоких температурах.

В работе предполагается, что во фронте ударной волны все внутренние степени свободы компонент газовой смеси возбуждены равновесно. В температурном интервале 4000—10000° K процессами ионизации можно пренебречь и исключить из числа рассматриваемых компонент газовой смеси электроны и ионы. Не учитываются также образующиеся в ударной волне в химических реакциях и быстро разлагающиеся при $T \sim 4000^\circ K$ трехатомные молекулы NO_2 , N_2O , C_3 , O_3 , N_3 . При этих предположениях первоначальная смесь газов CO (или CO_2) — N_2 — Ag за фронтом ударной волны оказывается состоящей из десяти химически активных компонент: N, C, O, N_2 , C_2 , O_2 , NO, CO, CN, CO_2 и одной инертной компоненты — Ag.

Данное исследование включало три стадии: эксперимент по регистрации интенсивности излучения молекул CN, C_2 и атомов C за фронтом ударной волны в ударной трубе; численный расчет параметров течения химически реагирующего газа за фронтом ударных волн с одновременным вычислением интенсивности излучения молекул CN, C_2 и атомов C; сравнение расчетных и экспериментальных распределений интенсивности излучения компонент за фронтом ударной волны с последующим выбором наиболее обоснованной кинетической модели химических реакций в рассматриваемой смеси газов.

2. Экспериментальная методика. Эксперименты проведены на ударной трубе из нержавеющей стали с внутренним диаметром 50 мм, длиной камеры низкого давления 5 м, длиной камеры высокого давления 1,5 м. В качестве толкающего газа в камере высокого давления использовался водород. Перед началом опыта камера низкого давления наполнялась смесью газов CO — N_2 — Ag или CO_2 — N_2 — Ag при давлении 5—20 тор. Начальный состав смесей широко варьировался. Скорости ударных волн измерялись с помощью пьезодатчиков, расположенных в секциях наблюдения ударной трубы, и цифровых частотомеров. Погрешности при измерениях скорости данным методом составляли не более 1%. Значения измеренных скоростей заключались в интервале 2,5—3,5 км/с.

Для регистрации излучения из ударной трубы были налажены соответствующие оптические схемы. Излучение из ударной трубы, пропущен-



Фиг. 1

ное через спектральный прибор или светофильтр и соответствующее определенному участку спектра в полосах молекул CN, C_2 или линии атома C, регистрировались с помощью фотоумножителей и пятилучевого осциллографа. Излучение CN наблюдалось в полосе (0; 1) фиолетовой системы полос (переход $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$). Аппаратная функция являлась трапецевидной и имела следующие параметры: $\lambda_0 = 421,2$ нм, $\Delta\lambda = 1,96$ нм (нижнее основание трапеции). Излучение молекул C_2 регистрировалось в полосе (0,0) системы Свана (переход $d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$, видимая область спектра). Аппаратная функция: $\lambda_0 = 516,5$ нм, $\Delta\lambda = 3,5$ нм. Информация об изменении концентрации атомов углерода за фронтом ударной волны была получена при регистрации излучения в резонансной линии атома C $\lambda = 247,856$ нм, соответствующий переходу с высоковозбужденного электронного терма $2p^13s^1P$ ($61982,2$ см $^{-1}$) на один из нижних возбужденных термов $2p^2^1S$ ($21648,4$ см $^{-1}$). Излучение этой линии выделялось с помощью монохроматора и фотоумножителя, чувствительного к ультрафиолетовой области спектра. Параметры аппаратной функции: $\lambda_0 = 247,8$ нм, $\Delta\lambda = 0,6$ нм.

Специальные опыты были проведены для проверки условия оптически тонкого слоя при излучении циана и атома C. Эта проверка показала, что в условиях данных экспериментов самопоглощение излучения CN и C отсутствует в широком интервале концентраций этих компонент, т. е. интенсивность излучения пропорциональна концентрации i -й компоненты. Проверка самопоглощения излучения C_2 не проводилась, так как при концентрации C_2 в настоящих экспериментах ($1 \cdot 10^{12} - 2 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$) самопоглощение излучения C_2 , согласно расчетам [7], отсутствует. На фиг. 1, а-в приведены типичные осциллограммы излучения молекул CN, C_2 и атомов C соответственно за фронтом ударной волны в смеси газов 10% CO — 20% N $_2$ — 70% Ar ($V_1 = 3,04$ км/с, $p_1 = 8,1$ мм.рт.ст.). По оси абсцисс — время t_i в лабораторной системе координат в мксек. Характерным для осциллограмм излучения является появление излучения сразу во фронте, постепенный рост и наличие максимума интенсивности, затем спад

и образование стационарного уровня. Стационарный уровень соответствует состоянию термодинамического равновесия.

3. Расчет параметров течения химически реагирующего газа за фронтом падающей ударной волны и вычисление интенсивности излучения молекул CN , C_2 и атомов C . Для расчета параметров течения смеси газов (состоящей из q компонент, участвующих в r реакциях) за фронтом ударной волны используем систему уравнений:

$$\begin{aligned}
 \rho_2 V_2 &= \rho_1 V_1, \quad p_2 + \rho_2 V_2^2 = p_1 + \rho_1 V_1^2 \\
 \sum_i \gamma_{i2} H_{i2} + 0,5 V_2^2 &= \sum_i \gamma_{i1} H_{i1} + 0,5 V_1^2 \\
 (3.1) \quad p &= \rho R T \sum \gamma_i, \quad \frac{d\gamma_i}{dt} = V \frac{d\gamma_i}{dx} = w_i, \quad i=1; 2; \dots, q \\
 w_i &= \sum_j \beta_{ji} (w_j - w_{-j}), \quad j=1; 2; \dots, r \\
 w_j &= \frac{1}{\rho} k_j \prod_i (\rho \gamma_i)^{\nu_{ji}}, \quad w_{-j} = \frac{1}{\rho} k_{-j} \prod_i (\rho \gamma_i)^{\nu_{ji}'}
 \end{aligned}$$

Здесь и ниже подстрочные индексы 1 и 2 соответствуют параметрам газа в известной и искомой точках потока (в том числе перед и за фронтом ударной волны); V , p , ρ , T — скорость движения газа относительно фронта, давление, плотность, температура газа соответственно; H_i , γ_i — молярная энтальпия и молярно-массовая концентрация i -й компоненты; x — координата, отсчитываемая по нормали от фронта ударной волны; w_i — скорость образования i -й компоненты; $\beta_{ji} = \nu_{ji}' - \nu_{ji}$; k_j и k_{-j} — константы скорости прямой и обратной стадии j -й реакции. При расчете параметров непосредственно за фронтом ударной волны в системе (3.1) вместо кинетических уравнений используются условия: $\gamma_{i2} = \gamma_{i1}$.

Представим искомые значения параметров в виде [8, 9]

$$(3.2) \quad f_{m2}(V_2, p_2, \rho_2, T_2, \gamma_{i2}) = \Gamma_{fm} \exp k_{fm}$$

Подставляя (3.2) в (3.1), а также в записанные в разностной форме кинетические уравнения, получим (отбрасывая члены порядка k_{fm}^2 и выше [8]) линейную относительно k_{fm} систему:

$$\begin{aligned}
 c_{sv} \Gamma_v k_v + c_{sp} \Gamma_p k_p + c_{sr} \Gamma_r k_r + c_{st} \Gamma_t k_t + \\
 + \sum_i c_{si} \Gamma_i k_i = c_s; \quad s=1; 2; 3; \dots, 4+q \\
 (3.3) \quad c_1 = \ln(\rho_1 V_1) - \ln(\Gamma_p \Gamma_v); \quad c_2 = p_1 + \rho_1 V_1^2 - \Gamma_p - \Gamma_p \Gamma_v^2 \\
 c_3 = \sum_i (\gamma_{i1} H_{i1} - \Gamma_i H_{i1}) + 0,5 (V_1^2 - \Gamma_v^2) \\
 c_4 = \ln \Gamma_p - \ln \left(\Gamma_p R \Gamma_T \sum_i \Gamma_i \right), \\
 c_5 = (V_1 + \Gamma_v) (\gamma_{i1} - \Gamma_i) + (w_{i1} - w_{i1}) (x_2 - x_1)
 \end{aligned}$$

где c_{sv} , c_{sp} , c_{sr} , c_{st} , c_{si} — взятые с обратным знаком производные по Γ_v , Γ_p ,

$\Gamma_p, \Gamma_T, \Gamma_i$ от правых частей c_i . Последние определяются выражениями для c_1-c_5 .

Систему (3.3) решаем в процессе итераций, полагая в каждом приближении N , что $\Gamma_{fm}^{(N)} = f_{m2}^{(N-1)}$. Итерационный процесс при $abs(k_{fm}) > 1$, естественно, расходится. Поэтому успех решения зависит от выбора нулевого приближения $f_{m2}^{(0)}$.

При расчете параметров непосредственно на фронте ударной волны, когда в силу условий $\gamma_{i2} = \gamma_{i1}$ решаются первые четыре уравнения системы (3.3), выбор $f_{m2}^{(0)}$ производится следующим образом. Для $p_2^{(0)}$ задаем значение давления за фронтом волны, определяемое по известному соотношению на скачке уплотнения для совершенного газа. Такой выбор $p_2^{(0)}$ обусловлен фактом слабого влияния физико-химических процессов на значение давления за фронтом волны. Для $V_2^{(0)}, \rho_2^{(0)}$ и $T_2^{(0)}$ задаем значения, определяемые по выражениям $f_{m2}^{(0)} = f_{m1} \exp k_{fm}^{(0)}$. Значения $k_{fm}^{(0)}$ находим, решая систему трех уравнений:

$$k_v^{(0)} + k_p^{(0)} = 0, \quad 2k_v^{(0)} + k_p^{(0)} = \ln(\rho_1 V_1^2 + p_1 - p_2^{(0)}) - \ln(\rho_1 V_1^2),$$

$$k_p^{(0)} + k_T^{(0)} = \ln p_2^{(0)} - \ln p_1$$

которая легко получается из первого, второго и четвертого уравнений системы (3.1). При расчете параметров в ударной волне значения $f_{m2}^{(0)}$ берутся равными f_{m1} .

Исходными данными для расчетов служили начальное давление p_1 и

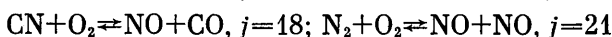
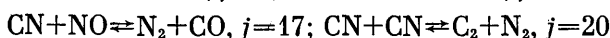
Таблица 1

j	Реакция	M	A	n	D	Источник
1	$N_2 + M \rightleftharpoons 2N + M$	Ar	10^{34}	-4,8	113200	Данная работа То же »
		M_a	10^{35}	-4,8	113200	
		M_m	10^{34}	-4,8	113200	
2	$2C + M \rightleftharpoons C_2 + M$ $k_2, \text{см}^6 \text{моль}^{-2} \text{с}^{-1}$	Ar	$1,8 \cdot 10^{21}$	-1,6	0	[11]
		M_a	$1,8 \cdot 10^{22}$	-1,6	0	[11]
		M_m	$1,8 \cdot 10^{21}$	-1,6	0	[11]
3	$O_2 + M \rightleftharpoons 2O + M$	Ar	$2,5 \cdot 10^{18}$	-0,5	59390	[14]
		M_a	$1,1 \cdot 10^{25}$	-2,5	59390	[13]
		M_m	$1,1 \cdot 10^{18}$	-0,5	59390	[12]
4	$NO + M \rightleftharpoons N + O + M$	Ar	$4 \cdot 10^{20}$	-1,5	75530	[15]
		M_a	$8 \cdot 10^{21}$	-1,5	75530	[15]
		M_m	$4 \cdot 10^{20}$	-1,5	75530	[15]
5	$CO + M \rightleftharpoons C + O + M$	Ar	$1,69 \cdot 10^{27}$	-2,86	129000	[4]
		M_a	$2,53 \cdot 10^{28}$	-2,86	129000	[4]
		M_m	$1,69 \cdot 10^{27}$	-2,86	129000	[4]
6	$CN + M \rightleftharpoons C + N + M$	Ar	$1,2 \cdot 10^{14}$	0	70960	[11]
		M_a	$1,8 \cdot 10^{15}$	0	70960	[11]
		M_m	$1,2 \cdot 10^{14}$	0	70960	[11]
7	$CO_2 + M \rightleftharpoons CO + O + M$	Ar	$7,8 \cdot 10^{10}$	0,5	34320	[17]
		M_a	$2,3 \cdot 10^{11}$	0,5	34320	[16]
		M_m	$7,8 \cdot 10^{10}$	0,5	34320	[18]
		CO_2	$1,5 \cdot 10^{14}$	0	43780	[16]

Таблица 2

<i>j</i>	Реакция	<i>A</i>	<i>n</i>	<i>D</i>	Источник
8	CO+N ⇌ CN+O	8,5·10 ¹²	0,5	35060	[2]
10	CN+N ⇌ N ₂ +C	4,4·10 ¹⁴	0	4530	[11]
11	CN+C ⇌ C ₂ +N	3·10 ¹⁴	0	18120	[11]
12	CO+C ⇌ C ₂ +O	1,7·10 ²¹	-1,5	57200	[19]
13	CO+O ⇌ O ₂ +C	1,7·10 ²⁰	-1,5	57200	[19]
14	O+N ₂ ⇌ NO+N	7·10 ¹³	0	37800	[12, 20]
15	N+O ₂ ⇌ NO+O	1,3·10 ¹⁰	1	3570	[12, 20]
16	CN+O ⇌ NO+C	2·10 ¹⁰	1	28000	[2]
22	CO ₂ +O ⇌ CO+O ₂	4,57·10 ¹²	0	18170	[21]
23	CO+NO ⇌ CO ₂ +N	10 ³	2	21000	[22]

температура T_1 , а также скорость ударной волны V_1 , измеряемые в эксперименте, начальный состав смеси газов и некоторый механизм химических реакций с соответствующими значениями констант скоростей. При этом предполагалось, что константы скорости прямой и обратной реакций связаны между собой константой равновесия: $K_p^j(T) = k_j k_{-j}^{-1}$. В качестве начального приближения при проведении расчетов была принята химическая модель, состоящая из 23 реакций и включающая большинство реакций, имеющих место при высоких температурах между компонентами смеси газов CO₂—N₂: семь реакций диссоциации (табл. 1), обменные реакции табл. 2, а также следующие реакции:



В табл. 1 и 2 константы скоростей реакций k_j представлены в виде $k_j = AT^n \exp(-D/T)$, см³ моль⁻¹ с⁻¹ (размерность D и T , °K). В табл. 1 M обозначает партнера по столкновению, при этом M_a — атомы N, C, O; M_m — молекулы CO₂, N₂, CO, O₂, C₂, CN, NO.

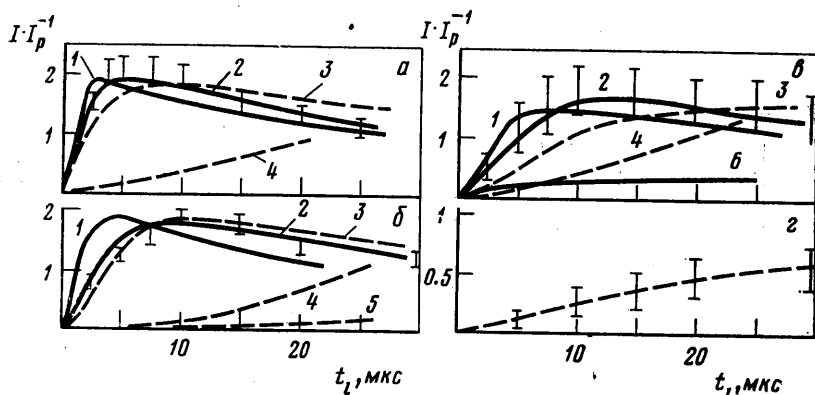
Выбор используемых при расчетах значений констант скоростей реакций проводился с учетом исследуемого температурного интервала (4000—10000°K) на основе анализа ряда экспериментальных работ, выполненных различными авторами [2—4, 10—24]. Для диссоциации азота в качестве начального приближения было взято значение k_1 [10]:

$$k_1(\text{Ar}) = 1,9 \cdot 10^{17} T^{-0,5} \exp(-113\,200/T), \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Используемые в расчетах значения k_2-k_8 , $k_{10}-k_{18}$, k_{22} и k_{23} представлены в табл. 1 и 2. Значение k_{19} взято из [22], k_{20} — из [23], а k_{21} — из [12, 20]. Было принято, что $k_{17}=k_{18}=k_{19}$. Величина k_9 была оценена по методу активированного комплекса $k_9 = 4 \cdot 10^{12} \exp(-53\,700/T)$, см³ моль⁻¹ с⁻¹.

Одновременно с расчетами параметров потока за фронтом ударной волны рассчитывались распределения интенсивности излучения молекул CN, C₂ и атомов C с учетом выделяемого в эксперименте участка спектра и аппаратной функции оптического канала. Для оптически тонкого слоя газа при равновесном распределении молекул по всем энергетическим состояниям для интенсивности излучения двухатомных молекул в спектральном интервале $\Delta\lambda$ (при условии, что в $\Delta\lambda$ попадают вращательные линии только одного колебательного перехода) получим

$$I_{\Delta\lambda} \sim \nu_0^4 |\text{Re}|^2 q_{\nu_0 \nu'} N l \Phi(T)$$



Фиг. 2

где ν_0 — частота перехода; $|\text{Re}|^2$ — квадрат матричного элемента дипольного момента электронного перехода; $q_{v',v''}$ — фактор Франка — Кондона для рассматриваемого колебательного перехода; N — общая концентрация молекул; l — толщина слоя газа (внутренний диаметр ударной трубы); $\Phi(T)$ — функция заселенности вращательных уровней колебательного уровня v' верхнего электронного состояния, зависящая от аппаратной функции, структуры спектра молекулы в интервале $\Delta\lambda$, энергии верхнего электронного состояния, факторов Хёнля — Лондона вращательных переходов и от температуры. Необходимые для расчетов $\Phi(T)$ значения молекулярных постоянных, статсумм и факторов Хёнля — Лондона для молекул CN и C_2 известны. Для атома C $I \sim N_C \Phi(T)$, $\Phi(T) = (1/Z) \exp(-E^*/kT)$, где Z — электронная статсумма.

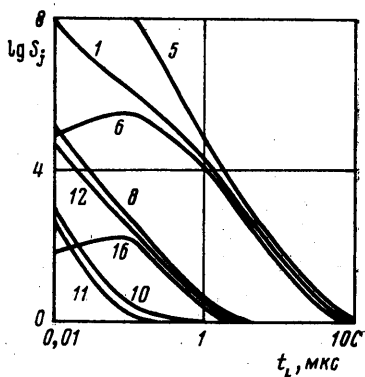
Расчетные распределения относительной интенсивности излучения, представленные в виде $II_p^{-1} = N\Phi(T)[N_p\Phi(T_p)]^{-1}$, сравниваются с экспериментальными распределениями $(II_p^{-1})_e$, где индекс p обозначает величины в стационарной области течения (при термодинамическом равновесии). Это сравнение проводилось при различных значениях поправочного множителя α_j , введенного для варьирования константы скорости j -й реакции: $k_j' = \alpha_j k_j$.

4. Обсуждение результатов. В результате сравнения эксперимента и расчетов при варьировании k_j было установлено, что для всех экспериментальных режимов существуют реакции, определяющие основной вклад в образование конкретной компоненты в нестационарной зоне за фронтом ударной волны. Одна из главных реакций в образовании CN, C_2 и C — это реакция ($j=8$) $\text{CO} + \text{N} \rightleftharpoons \text{CN} + \text{O}$. При $\alpha_8=0$ исчезает максимум в излучении. Для образования CN реакция с $j=8$ является главной в условиях опыта, представленного на фиг. 2.

На фиг. 2 проведено сравнение экспериментальных (вертикальные отрезки) и расчетных распределений относительной интенсивности излучения CN (а), C_2 (б), C (в) за фронтом ударной волны в смеси 10% CO — 20% N_2 — 70% Ag ($p_2=1,2$ атм, $T_2^\circ=6680^\circ\text{K}$, $T_p=5530^\circ\text{K}$); г — экспериментальное распределение $(II_p^{-1})_e$ излучения атомов C в смеси 10% CO — 90% Ag ($p_2=1,26$ атм, $T_2^\circ=6650^\circ\text{K}$, $T_p=5840^\circ\text{K}$, T_2° — значение температуры во фронте ударной волны). Цифры около кривых обозначают: 1 — $\alpha_1=4$; 2 — $\alpha_1=2$; 3 — $\alpha_1=1$; 4 — $\alpha_8=0$; 5 — $\alpha_{11}=\alpha_{12}=0$; 6 — $\alpha_6=\alpha_{10}=0$. Видно, что на распределение II_p^{-1} для C_2 кроме реакции с $j=8$ большое влияние оказывают также реакции $\text{CN} + \text{C} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{N}$ и $\text{CO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{C}_2 + \text{O}$ ($j=11, 12$): при $\alpha_{11}=\alpha_{12}=0$ молекулы C_2 образуются в малом количестве и характер распределения II_p^{-1} резко отличается от экспериментального. Образова-

ние атомов С определяется своей цепочкой реакций с $j=8; 6; 10$, в которую обязательно входят молекулы CN. Этот вывод был подтвержден также и экспериментально. Приведенное на фиг. 2, g распределение $(II_p^{-1})_e$ для атома С получено при отсутствии в начальном составе смеси молекул N_2 (при прочих близких условиях), т. е. при отсутствии за фронтом ударной волны молекул CN. Это распределение близко расчетному распределению на фиг. 2, e , полученному при $\alpha_s=0$. При более высоких температурах и при большом количестве N_2 по сравнению с CO в начальном составе смеси наряду с реакцией $j=8$ в образовании CN ведущую роль играет также реакция $j=10$.

В кинетике химических реакций в смесях газов CO — N_2 — Ar, как в воздухе [9], в ударных волнах наблюдается одна важная особенность: быстрые (по сравнению с диссоциацией молекул) обменные реакции достигают состояния локального равновесия вблизи фронта для $T \leq 7000^\circ K$, а при $7000 \leq T \leq 10000^\circ K$ — в области максимума интенсивности излучения. На фиг. 3 представлены распределения логарифмов отношений $S_j = w_j \cdot w_{-j}^{-1}$ (w_j — скорость j -й реакции в прямом направлении, w_{-j} — скорость обратной реакции) за фронтом ударной волны, рассчитанных для тех же условий, при которых получены осциллограммы фиг. 1. Расчеты проведены с использованием значений k_j , при которых достигается совпадение экспериментальных и вычисленных распределений II_p^{-1} . Цифры около кривых соответствуют номерам реакций j . Видно, что время достижения локального равновесия для обменных реакций существенно меньше, чем для реакций диссоциации. Время достижения локального равновесия для реакций диссоциации сравнимо с временем установления стационарной зоны. Следствием быстрого установления локального равновесия обменных реакций явилась невозможность уточнить значения k_j при их варьировании.



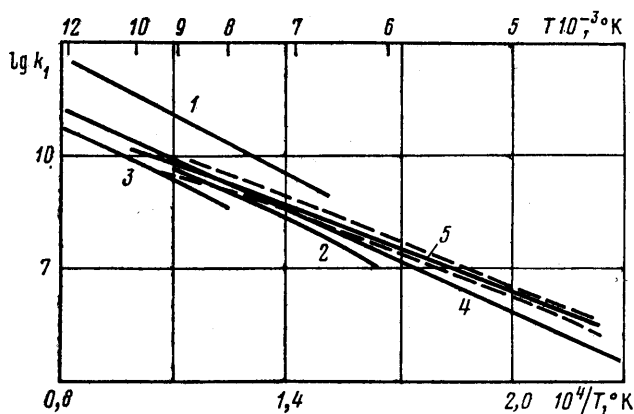
Фиг. 3

Барьирование $k_8, k_{13}, k_{16}-k_{20}$ не повлияло на распределения II_p^{-1} для CN, C_2 и C, поэтому был сделан вывод о возможности упрощения химической модели, принятой в качестве начального приближения, за счет исключения реакций с $j=9; 13; 16-20$.

Расчетные распределения II_p^{-1} оказались весьма чувствительными к изменению констант скорости диссоциации N_2 и CO. Это связано с тем, что в смеси CO — N_2 — Ar диссоциация этих молекул определяет падение температуры за фронтом ударной волны. Распределения II_p^{-1} в данном исследовании наиболее чувствительны к изменению k_1 (фиг. 2). Использование в расчетах k_1 из [10] показало несовпадение $(II_p^{-1})_e$ и II_p^{-1} для всех вариантов смесей при $T < 8000^\circ K$. Совпадение (в пределах погрешностей измерений) достигалось при значениях $k_1(Ar)$, определяемых выражением:

$$k_1(Ar) = 10^{34 \pm 3} T^{-4,8 \pm 0,8} \exp(-113\,200/T), \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$$

Оно было получено (с надежностью 0.95) при обработке результатов сравнения $(II_p^{-1})_e$ и II_p^{-1} при различных α_1 , которая проводилась с помощью методов линейного регрессионного анализа. Заметим, что это выражение получено также для диапазона температур $T < 6000^\circ K$, который ранее не исследовался при изучении диссоциации азота. На фиг. 4 про-



Фиг. 4

ведено сравнение значений $k_1(\text{Ar})$, полученных в разных работах (цифры 1–4 соответствуют данным работ [25, 10, 4, 24], 5 – данной работе, пунктиром указаны границы доверительной области на уровне надежности 0,95). Значения k_1 из [25] получены в экспериментах на ударной трубе в условиях большого содержания азота (в смеси с Ar).

Таким образом, результаты данного исследования привели к выбору оптимального механизма химических реакций, протекающих в смесях CO (CO_2) – N_2 – Ar при высоких температурах. В табл. 1 и 2 представлены рекомендуемые выражения для k , для температурного интервала 4000–10 000 °K, причем выражение для k_1 получено в данной работе. С помощью набора реакций и k , табл. 1 и 2 в настоящих расчетах удалось воспроизвести экспериментальные распределения интенсивности излучения нескольких компонент в широком интервале температур и начальных условий, в том числе и в смесях CO_2 – N_2 – Ar.

Авторы благодарят С. А. Лосева и О. П. Шаталова за помощь в работе и полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. М., «Машиностроение», 1972.
2. McKenzie R. L., Arnold J. O. Experimental and theoretical investigations of the chemical kinetics and nonequilibrium CN radiation behind shock waves in CO_2 – N_2 mixtures. AIAA Paper, 1967, No. 322.
3. Fairbairn A. R. Dissociation of carbon monoxide. Proc. Roy. Soc. London, 1969, vol. A312, No. 1509.
4. Appleton J. P., Steinberg M., Liquornik D. J. Shock-tube study of carbon monoxide dissociation using vacuum-ultraviolet absorption. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, No. 5.
5. Grose W. L., Nealy J. E. Estimates of nonequilibrium radiation for Venus entry. AIAA Journal, 1975, vol. 13, No. 4.
6. Ибрагимова Л. Б. О кинетике заселения возбужденных электронных состояний $\text{A}^2\Pi_i$ и $\text{B}^2\Sigma^+$ молекулы CN за фронтом сильной ударной волны. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 34, вып. 1.
7. Fairbairn A. R. Self-absorption in molecular spectra: curves of growth for C_2 and CN. J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1966, vol. 6, No. 6.
8. Душин В. К. Метод численного решения уравнений химической кинетики. Научн. тр. Ин-та мех. МГУ, 1973, № 21.
9. Душин В. К. О решении системы релаксационных уравнений при расчете течения реагирующей газовой смеси, состояние которой близко к равновесному. Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1969, т. 9, № 5.
10. Byron S. Shock-tube measurement of the rate of dissociation of nitrogen. J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, No. 4.

11. Slack M. W. Kinetics and thermodynamics of the CN molecules. III. Shock tube measurement of CN dissociation rates. J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, No. 1.
12. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
13. Шаталов О. П. О диссоциации молекул кислорода в отсутствие колебательного равновесия. Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, № 5.
14. Wray K. L., Teare J. D. Shock-tube study of kinetics of nitric oxide at high temperatures. J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, No. 10.
15. Wray K. L. Shock-tube study of the coupling of O₂-Ar rates of dissociation and vibrational relaxation. J. Chem. Phys., 1962, vol. 37, No. 6.
16. Лосев С. А., Генералов Н. А., Максименко В. А. Исследование распада молекул углекислого газа при высоких температурах, Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 4.
17. Davies W. O. Carbon dioxide dissociation at 6000° to 11 000° K, J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, No. 8.
18. Michel K. W., Olschewsky H. A., Richtering H., Wagner H. G. Untersuchung des thermischen Zerfalls von CO₂ in Stosswellen. Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1965, Bd. 44, No. 3/4.
19. Hanson R. K. Dissociation of shock-heated carbon monoxide. Proc. 9-th Internat. Shock Tube Symposium Stanford Univ., 1973. Stanford, Calif., Univ. Press, 1973.
20. Лосев С. А., Полянский В. А. Влияние колебательной релаксации молекул на характеристики диссоциирующего воздуха за фронтом сильной ударной волны. Изв. АН СССР. МЖГ, 1969, № 4.
21. Baber S. C., Dean A. M. Reaction of atomic oxygen with carbon dioxide behind reflected shock waves. J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, No. 1.
22. Менис, Маккензи. Упрощенная химическая модель для оценки неравновесного излучения фиолетовой системы полос CN при нагреве ударной волной смеси CO₂-N₂. Ракетная техника и космонавтика, 1968, т. 6, № 3.
23. Patterson W. L., Greene E. F. Kinetic study of the formation and reaction of CN molecules in shock waves. J. Chem. Phys., 1962, vol. 36, No. 5.
24. Сметов Г. Д., Лосев С. А. О роли колебательно-вращательного возбуждения в процессе диссоциации двухатомных молекул. Теорет. и эксп. химия, 1979, т. 15, № 5.
25. Яловик М. С., Лосев С. А. Кинетика колебательного возбуждения и диссоциации молекулярного азота при высоких температурах. Науч. тр. Ин-та мех. МГУ, 1972, № 18.

Москва

Поступила в редакцию
27.II.1980