

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭНЕРГОВЫДЕЛЕНИЯ  
В ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ  
ЛАЗЕРНЫМ ШЛИРЕН-МЕТОДОМ**

*И. С. Заслонко, С. М. Козарко, Е. В. Мозжухин,  
Ю. К. Мукосеев*

*(Москва)*

Характер многих явлений в экзотермических реагирующих системах зависит от скорости выделения энергии. Если реакция протекает в равновесных условиях, то поведение реагирующей системы (в том числе и скорость выделения энергии) описывается набором текущих концентраций реагентов и температуры. Ситуация сильно усложняется при отклонениях от равновесия по внутренним степеням свободы. В этом случае для описания системы необходим набор температур, относящихся к различным формам внутренней энергии, которые, как правило, отличаются по скоростям релаксации. Поэтому неравновесными оказываются только некоторые степени свободы, отличающиеся наибольшими временами релаксации или селективной накачкой энергий (либо и тем и другим). Наиболее распространенным является простейший случай «двухтемпературной» неравновесной системы, в которой все внутренние степени свободы, кроме одной, находятся в равновесии с поступательным движением. Такие степени свободы будем в дальнейшем называть термализованными.

Кинетика химических реакций в неравновесных условиях в настоящее время развивается стремительными темпами, что связано как с чисто научными задачами, так и с приложениями к химическим лазерам. Для получения значительной инверсии населенностей, например, по колебательным уровням исследователи стремятся повысить колебательную температуру какой-либо выделенной моды колебаний и понизить температуру остальных мод, т. е. в пределе свести ее к температуре газа. Иначе говоря, для лазерных задач характерна ситуация двухтемпературной системы. Совершенно ясно, что для эффективного исследования неравновесной кинетики несомненную важность представляет надежное определение поступательной температуры. Это важно также при анализе сложных кинетических систем с учетом неизотермичности, поскольку в этом случае обнаруживаются качественно новые явления [1].

Ударные волны в настоящее время превратились в важнейший инструмент для получения разнообразнейшей кинетической информации, однако до сих пор определение поступательной температуры сопряжено со значительными трудностями [1]. Наиболее распространенные спектроскопические методы, вообще говоря, дают температуру некоторых внутренних степеней свободы, которые только в случае термо-

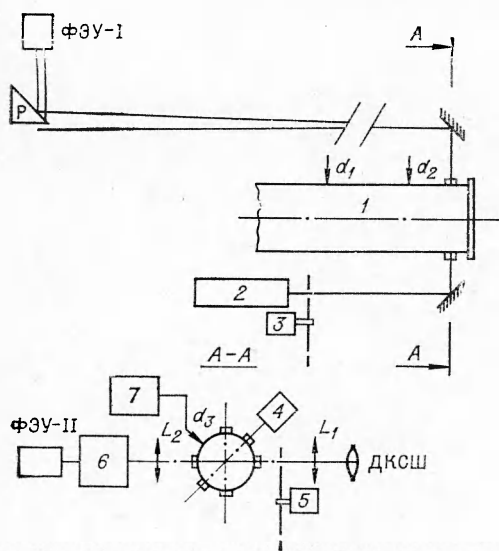


Рис. 1. Схема измерения градиентов плотности.

1 — ударная труба; 2 — лазер; 3 — прерыватель светового луча; 4 — ИК-детектор; 5 — прерыватель; 6 — спектрограф; 7 — датчик давления;  $M_1$  и  $M_2$  — зеркала;  $P$  — нож шпирной системы.

высокой чувствительностью и временным разрешением  $\leq 1$  мкс. Кроме того, разработана новая методика измерений текущих значений теплот химических реакций, основанная на одновременной регистрации температуры газа и концентрации реагентов. Методика применена для исследования кинетики энерговыделения в экзотермических реакциях распада  $\text{HN}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$ , а также реакции  $\text{N}_2\text{O}$  с  $\text{CO}$ .

### Методика экспериментов

Ударная труба, на которой проводились опыты, и спектроскопические методики подробно описаны в работах [2, 3].

Остановимся на методике лазерных измерений градиентов плотности. Теория метода довольно полно изложена в [4]. В качестве источника излучения в нашей работе использовался гелий-неоновый лазер ЛГ-55. Для исключения помех от механических колебаний вся оптическая система (лазер, зеркала, фотоумножители) монтировалась на отдельной оптической скамье, не связанной акустически с ударной трубой. Излучение лазера (рис. 1) проходит через пару окон перпендикулярно оси ударной трубы и с помощью зеркала отбрасывается на кромку ножа, за которым располагается фотоумножитель ФЭУ-51. Расстояние от центра трубы до ножа около 5 м. Диаметр лазерного луча внутри трубы равнялся  $\sim 1$  мм, на кромке ножа  $\sim 5$  мм. Для уменьшения интенсивности излучения и более равномерного освещения фотокатода перед ФЭУ располагался диффузно рассеивающий экран. Преломление и отклонение лазерного луча на градиенте плотности за волной вызывает изменение светового потока, попадающего на ФЭУ, и соответствующее изменение сигнала, снимаемого через эмиттерный повторитель с нагрузочного сопротивления ФЭУ, равного 5 кОм.

Смещение светового пятна  $\delta$  на кромке ножа связано в линейном приближении с градиентом плотности  $d\rho/dx$  уравнением

$$\delta = KLd \frac{d\rho}{dx} \quad (1)$$

динамического равновесия (неинтересном для кинетики) равны температуре газа. Кроме того, большинство интересных для неравновесной кинетики процессов протекает при температурах в районе  $1000^\circ\text{K}$  и меньше, где спектральные эмиссионные методы обладают слишком малой чувствительностью. Наконец, все спектральные методы ограничены по той причине, что связаны с индивидуальными особенностями спектроскопически активных молекул.

В настоящей работе для измерений температур газа в экзотермических реагирующих системах впервые применяется лазерная методика регистрации градиентов плотности, практически лишенная перечисленных выше недостатков, обладающая универсальностью

где  $K$  — постоянная Гладстона—Дейла;  $L$  — расстояние от ударной трубы до ножа;  $d$  — диаметр трубы. Для вычисления  $K$  в конкретных смесях использовались данные работ [4, 5]. Анализ показал, что для типичных условий опытов соотношение (1) выполняется с точностью до  $10^{-4}$  при произвольных значениях  $d\rho/dx$ . Изменение сигнала  $\Delta\vartheta$  при смещении пятна на ноже определяется уравнением

$$\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_0} = -1/2 \operatorname{erf}(\delta/\omega) = [-\delta/\sqrt{\pi}\omega][1 - \delta^2/3\omega^2 + \dots], \quad (2)$$

где  $\vartheta_0$  — сигнал при полном изменении светового потока;  $\omega$  — дисперсия гауссовского распределения интенсивности светового пятна на ноже.

Для определения диапазона линейной пропорциональности между  $\Delta\vartheta$  и  $\delta$  проводилась градуировка оптической системы перемещением ножа микровинтом с точностью 1 мк и измерением переменного фототока. Из градуировочного графика  $\Delta\vartheta=f(\delta)$  определялся участок линейной пропорциональности, который с точностью  $\pm 1\%$  оказался в диапазоне  $\Delta\vartheta \approx 0,4\vartheta_0$ , и величина дисперсии  $\omega = 1,45 \pm 0,01$  мм. Величина  $\omega$  практически не зависит от интенсивности лазера и слабо отличается для различных экземпляров ФЭУ. Наилучшее отношение сигнал/шум достигается при минимальном напряжении на ФЭУ и сокращении числа используемых диодов ФЭУ до семи (последние диоды соединялись с анодом). Для выделения полезного сигнала в контрольных опытах применялись контрольные ФЭУ, на которые с помощью полупрозрачного зеркала, расположенного до трубы, подавалось излучение зондирующего лазера.

В линейном приближении из (1) и (2) получим

$$d\rho/dt = \frac{V\pi\omega u_s}{KLd\vartheta_0} \cdot \Delta\vartheta, \quad (3)$$

где  $t$  — время в лабораторной системе координат;  $u_s$  — скорость ударной волны (падающей или отраженной). При выводе (3) предполагается, что  $x$  отсчитывается от фронта ударной волны.

Интегрируя (3), можно получить текущее значение плотности  $\rho$ . При этом существует некоторый произвол в выборе пределов интегрирования. Если  $d\rho/dx$  соответствует измерениям в зоне колебательной релаксации, то интегрирование удобно проводить, начиная с некоторого расстояния от фронта до достижения равновесия:

$$\int_t^{\infty} (d\rho/dt) dt = \frac{V\pi\omega u_s}{KLd\vartheta_0} \int_t^{\infty} \Delta\vartheta \cdot dt = \rho_{\infty} - \rho_t. \quad (4)$$

Величина интеграла получается в эксперименте, а  $\rho_{\infty}$  рассчитывается по начальным параметрам смеси и скорости волны. Фронт ударной волны в качестве нижнего предела интегрирования неудобен, так как градиент вблизи фронта велик и поэтому отсутствует пропорциональность между  $\delta$  и  $\Delta\vartheta$ . Кроме того, при резких изменениях сигнала вблизи фронта точность слишком мала.

Если градиент плотности обусловлен химической реакцией, то в качестве нижнего предела интегрирования удобно выбирать «замороженное» значение плотности  $\rho_s$  перед началом химической реакции (но после окончания колебательной релаксации). В этом случае  $\rho_t$  определяется из уравнения

$$\int_{t_0}^t (d\rho/dt) dt = \frac{V\pi\omega u_s}{KLd\vartheta_0} \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) \cdot dt = \rho_s - \rho_t, \quad (5)$$

где  $t_0$  — время окончания колебательной релаксации. Вычисление  $\rho_{\infty}$  для реагирующей смеси более сложно, чем  $\rho_s$ , поэтому второй способ более предпочтительный.

Зная плотность, на основании законов сохранения потоков массы и импульса можно найти текущие значения температуры и давления

$$T_i = B^{-1} [I/\rho_i - M^2/\rho_i^2], \quad (6)$$

$$p_i = I - M^2/\rho_i, \quad (7)$$

где  $B = R \sum a_j / \mu_j$  — эффективная газовая постоянная на единицу массы смеси;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\mu_j$  и  $a_j$  — молекулярный вес и весовая доля  $j$ -ой компоненты смеси;  $I$  и  $M$  — потоки импульса и массы за ударной волной.

Уравнение состояния смеси записывается в следующем виде:

$$p = B(\alpha) \rho T. \quad (8)$$

Входящий в (6) и (8) средний молекулярный вес смеси является функцией степени химического превращения  $\alpha$ . Поскольку опыты проводились в достаточно разбавленных смесях, то число частиц и молекулярный вес изменялись незначительно. Максимальная ошибка в величине  $B$  за счет пренебрежения присутствием промежуточных частиц даже при полном превращении реагентов не превышала 1%.

Удобно представить (5) и (6) в безразмерной форме

$$T' = \frac{T_i}{T_3} = \frac{B(0)\rho_3}{B(\alpha)\rho_i} + u^2 \cdot \rho_3 / B(\alpha) \cdot T_3 \cdot \rho_i \cdot (1 - \rho_3/\rho_i), \quad (9)$$

$$\rho_i/\rho_3 = 1 - \frac{V \bar{\pi} \cdot \omega \cdot u_s}{KLd\rho_3 \cdot \vartheta_0} \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt = 1 + b \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt, \quad (10)$$

где  $\rho_3$  и  $T_3$  — параметры за ударной волной перед началом реакции;  $u$  — скорость потока в системе координат, связанной с фронтом;

$b = -\frac{V \bar{\pi} \cdot \omega \cdot u_s}{KLd\rho_3 \cdot \vartheta_0}$ . Подставляя (10) в (9), получим

$$T' = \frac{B(0)}{B(\alpha)} \cdot \left\{ \frac{1}{1 + b \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt} + \frac{c}{1 + b \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt} \left[ 1 - \frac{1}{1 + b \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt} \right] \right\} = \\ = \frac{B(0)}{B(\alpha)} \cdot \frac{1 + (c+1)\varepsilon}{(1+\varepsilon)^2}, \quad (11)$$

$$\varepsilon = b \int_{t_0}^t (\Delta\vartheta) dt. \quad (12)$$

Здесь  $c = u^2/B(0)T_3$ ;  $\varepsilon$  — безразмерное приращение плотности.

В частном случае сильного разбавления смеси инертным газом повышение температуры невелико и (11) сводится к уравнению

$$T' = B(0)/B(\alpha) [1 - (1-c)\varepsilon], \quad (13)$$

из которого следует прямая пропорциональность между приращениями температуры и плотности в ходе реакции.

По уравнениям (11) и (13) можно определить температуру термализованных степеней свободы в неравновесных условиях. Дальнейшее использование полученных результатов в первую очередь зависит от конкретной задачи, например установление степени отклонения от равновесия, влияние неизотермичности на скорость реакции и т. д.

При исследовании сложных кинетических систем необходимо измерять несколько наиболее существенных параметров. Остановимся на том случае, когда параметрами выбираются поступательная температура и концентрация одного из основных реагентов. Как будет показано, именно такие комплексные измерения позволяют получить совершенно новую кинетическую информацию.

Запишем уравнение для скорости изменения поступательной температуры в адиабатических условиях:

$$\rho c_p dT/dt = \sum^n q_i \omega_i, \quad (14)$$

где  $c_p$  — теплоемкость при постоянном давлении;  $q_i$  и  $\omega_i$  — тепловой эффект и скорость  $i$ -й элементарной стадии, общее число которых  $n$ . Изменение концентрации некоторого реагента  $A$  описывается уравнением

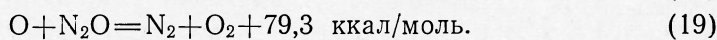
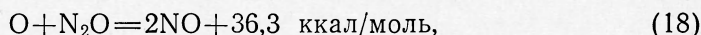
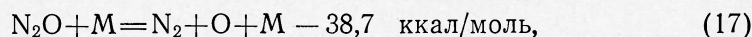
$$d(A)/dt = \sum^m \omega_j \quad (15)$$

( $m$  — число элементарных стадий, в которых участвует частица  $A$ ). Частное от деления уравнения (14) на (15) обозначим  $Q$  и назовем обобщенной функцией тепловыделения

$$Q = \frac{\rho c_p \cdot dT/dt}{d(A)/dt} = \sum^n q_i \omega_i / \sum^m \omega_j. \quad (16)$$

Для сложного процесса  $Q$  зависит от всех  $q_i$  и концентраций реагентов. Однако в частных случаях малого числа стадий (например, если протекает всего одна реакция, то  $Q = q_1$ ) или при выполнении квазистационарности по концентрациям промежуточных частиц функция  $Q$  весьма просто выражается через тепловые эффекты и ограниченное число констант скоростей элементарных стадий.

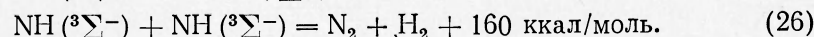
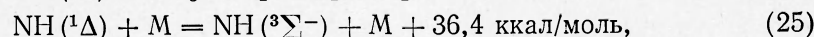
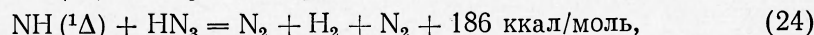
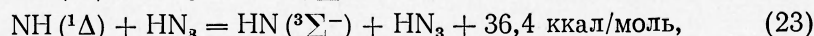
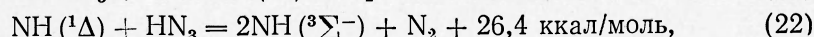
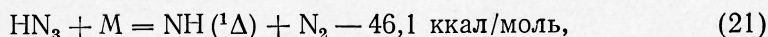
Проиллюстрируем сказанное на примере распада  $N_2O$ , кинетическая схема которого представляется реакциями [6—8]:



Легко показать, что если выполняется квазистационарность по атомам  $O$  (а это по данным [6, 7] выполняется, начиная примерно с 10—20% израсходования  $N_2O$ ), то

$$Q = \frac{1}{2} \left( q_{17} + \frac{q_{18} K_{18} + q_{19} K_{19}}{K_{18} + K_{19}} \right). \quad (20)$$

Кинетическая схема распада  $NN_3$  более сложна и даже в упрощенном виде без учета колебательно возбужденных молекул  $N_2$  включает следующие элементарные стадии [2, 3]:



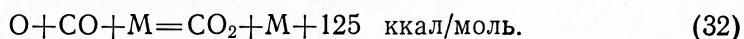
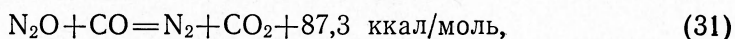
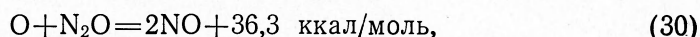
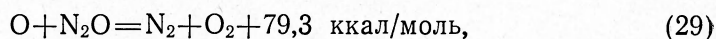
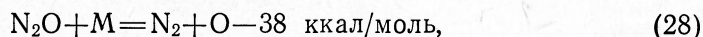
Если выполняется квазистационарность по радикалам  $NH(^1\Delta)$  и  $NH(^3\Sigma^-)$ , то величина эффективного энерговыделения представится уравнением:

$$Q = q_{21} \frac{(K_{22} + K_{23} + K_{24})(A) + K_{25}(M)}{(2K_{22} + 2K_{24} + K_{23})(A) + K_{25}(M)} + \frac{(q_{22} \cdot K_{22} + q_{23} \cdot K_{23} + q_{24} \cdot K_{24})(A)}{(2K_{22} + 2K_{24} + K_{23})(A) + K_{25}(M)} + \frac{K_{25}(M)}{(2K_{22} + 2K_{24} + K_{23})(A) + K_{25}(M)} + \frac{q_{26}}{2} \frac{(2K_{22} + K_{23})(A) + K_{25}(M)}{(2K_{22} + 2K_{24} + K_{23})(A) + K_{25}(M)}. \quad (27)$$



Основной вывод из анализа уравнения (27) заключается в том, что при любых соотношениях между константами стадий (22)–(25) ( $1-K_{22}=K_{23}=K_{24}=K_{25}$ ;  $2-K_{24}=0$ ;  $3-K_{24}$  значительно больше остальных констант;  $4-K_{24}=K_{25}$  и т. д.) величина  $Q \cong 70$  ккал/моль. Другими словами, при равновесии по колебательным степеням свободы и в условиях квазиравновесия по NH  $Q$  равна своему термодинамическому значению, поэтому если в эксперименте получается  $Q < Q_{\text{равн}}$ , то недостающая доля теплоты сосредоточена во внутренних степенях свободы.

Реакция между  $N_2O$  и  $CO$  описывается следующими элементарными стадиями (вновь для простоты не рассматривается возможность колебательной активации реагентов) [9, 10]:



Предполагая квазистационарность по атомам O, получим

$$Q = q_{28} \frac{(K_{29} + K_{30})(N_2O) + K_{32}(CO)(M)}{\omega} + \frac{(q_{29} \cdot K_{29} + q_{30} \cdot K_{30})(N_2O)}{\omega} + \\ + q_{31} \frac{K_{31}(CO)}{K_{28}(M)} \cdot \frac{(K_{29} + K_{30})(N_2O) + K_{32}(CO)(M)}{\omega} + q_{32} \frac{K_{32}(CO)(M)}{\omega}, \quad (33)$$

где  $\omega = 2(K_{29} + K_{30})(N_2O) + K_{32}(CO)(M) + \frac{K_{31}(CO)}{K_{28}(M)} [(K_{29} + K_{30})(N_2O) + K_{32}(CO)(M)]$ . Если скорости всех элементарных стадий, входящих в (33) равны, то  $Q = 48$  ккал/моль. Этот случай может реализоваться только в ограниченном интервале температур, который зависит также от  $N_2O/CO$ . Если же существенны только стадии (28), (31) и (32) (а это выполняется при  $T \leq 1600^\circ K$ ), то  $Q = 87$  ккал/моль. При высоких температурах скорость обменной реакции (31) мала по сравнению с (28) и тогда  $Q = 28$  ккал/моль. Можно реализовать также и другие соотношения между константами скоростей элементарных стадий. Даже без учета неравновесности при широком варьировании условий опытов  $Q$  меняется достаточно сильно, что позволяет, в частности, решать обратную задачу — по измеренной величине  $Q$  находить определяющие стадии реакции.

Кроме чисто кинетического интереса, методика лазерных измерений градиентов плотности имеет привлекательные возможности для исследования газодинамического состояния потока в реагирующей среде за ударной волной. Дело в том, что в результате протекания химической реакции возможны большие или меньшие отклонения от одномерной стационарной картины течения за фронтом комплекса ударная волна — зона реакции. За падающей волной нестационарные явления развиваются при  $u_s < u_{\text{ч.-ж.}}$  [11], где  $u_s$  и  $u_{\text{ч.-ж.}}$  — скорость волны и скорость детонации Чепмена—Жуге в той же смеси. Согласно [12], поперечные возмущения фронта волны иногда наблюдаются и при выполнении неравенства  $u_s > u_{\text{ч.-ж.}}$ . При протекании реакции за отраженной волной нет ограничений для скорости падающей волны, однако осложняющими факторами являются так называемая «бифуркация» и образование волн сжатия при тепловыделении в ударно-сжатом газе, из-за которых скорость отраженной волны возрастает. Роль отмеченных явлений возрастает при уменьшении степени разбавления реагирующей смеси инертным газом.

**Точность метода.** На основании (5) можно записать следующие соотношения для относительной ошибки определения  $\rho$  и  $T$ :

$$\Delta\rho/\rho = \frac{\Delta\omega}{\omega} \div \frac{\Delta u}{u} + \frac{\Delta K}{K} + \frac{\Delta\vartheta_0}{\vartheta_0} + \frac{\Delta \int (\Delta\vartheta) dt}{\int (\Delta\vartheta) dt}, \quad (34)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta T_0}{T_0} \div \frac{2\Delta\rho}{\rho}. \quad (35)$$

Первые четыре слагаемых в (34) дают максимальную относительную ошибку  $\sim 10\%$ , последнее слагаемое главным образом определяется уровнем шумов и соответственно ошибкой вычисления интеграла (12), которая в оптимальных условиях составляет  $\sim 5\%$ . Максимальная ошибка в определении  $Q$  больше на величину ошибки определения  $d(A)/dt$ , которая в среднем равна  $\sim 10\%$ . Точность измерения  $\rho$ ,  $T$  и  $Q$  можно существенно повысить, если использовать высокостабильный одночастотный лазер, а также специальные малощумящие спектрометрические ФЭУ.

### Результаты опытов и обсуждение

**Опыты в падающих ударных волнах.** На рис. 2 показаны характерные осциллограммы опытов в смесях  $N_2O/CO/Ag$  для разных режимов протекания реакции. Рис. 2, I соответствует устойчивому характеру распространения волны. За фронтом волны  $a$  четко видна зона колебательной релаксации  $b$  (увеличение плотности), а затем после периода индукции зона энерговыделения  $c$  с понижением плотности. Время релаксации  $\tau$ , определенное по участку  $b$ , в данном опыте равно 4 мкс.

Измерений  $\tau$  в таких смесях лазерным шпирен-методом не проводилось. Боррел [13] определял время релаксации связанной системы осцилляторов  $CO+N_2O(v_3)$  по ИК-излучению в смеси  $N_2O/CO = 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$ . Определенные нами  $\tau$  несколько меньше данных [13], что, по-видимому, связано со специфическими различиями в методиках: шпирен-метод дает время релаксации тех осцилляторов (как правило, низкочастотных), которые вносят основной вклад в изменение теплоемкости и плотности.

Неустойчивость комплекса ударная волна—зона реакции иллюстрируется осциллограммами на рис. 2, II, III, где видны периодические колебания плотности. Кроме того, на рис. 2, I обнаруживаются проявления неустойчивости поглощения  $N_2O$ , а на рис. 2, III — ИК-излучения, имеющие колебания той же частоты. В наших опытах скорость волны измерялась на двух участках трубы (датчики расположены на расстоянии 30, 38 и 42*d* от диафрагмы, *d* — диаметр трубы), поэтому трудно проверить начало развития неустойчивости при выполнении неравенства  $u_s < u_{ч.-ж.}$ . Если это условие выполняется достаточно близко к диафрагме, то последующее распределение скорости по трубе зависит от ряда факторов и может иметь довольно резкие максимумы скорости, как это было продемонстрировано на примере реакции  $H_2+O_2$  [14].

**Опыты в отраженных волнах.** Перед основным фронтом отраженной волны регистрируются градиенты плотности, обусловленные бифуркацией (участок  $b$  на рис. 2, IV и 3, II, IV), которые четко выражены в смесях с избытком  $N_2$  или  $CO$  и практически отсутствуют в чистом  $Ag$  и в смесях с содержанием  $Ag$  более 92% (в большинстве опытов расстояние от торца до измерительной секции равнялось 18 мм). Как известно [11], неоднородность фронта отраженной волны не ограничивается  $\lambda$ -конфигурациями у стенок трубы, а имеет целую систему косых скачков за фронтом. По-видимому, именно с этими скачками связан резкий спад плотности сразу за фронтом и дальнейший участок по-

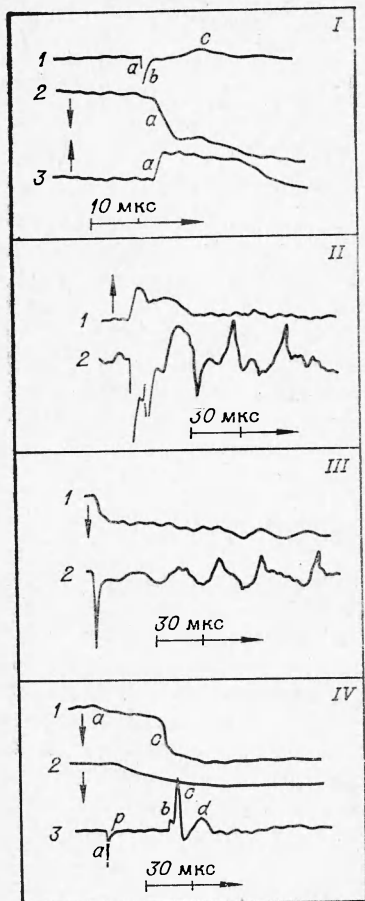


Рис. 2. Осциллограммы опытов.

*I* — смесь  $N_2O/CO=1/46$ ,  $T_2=1635^\circ K$ ,  $p_2=0,42$  атм; *I* — градиент плотности (ГП), *2* — ИК-излучение,  $\lambda=4,75$  мк, *3* — поглощение  $N_2O$ ,  $\lambda=2400$  Å (*a* — фронт падающей волны, *b* — зона колебательной релаксации, *c* — зона энерговыведения); *II* — смесь  $N_2O/CO/Ar=1/2, 44/38,6$ ,  $u_s=1,59$  км/с,  $p_0=49$  мм рт. ст.: *1* — поглощение  $Na_2O$ , *2* — ГП; *III* — смесь  $N_2O/CO=1/46$ ,  $T_2=1700^\circ K$ ,  $p_0=12$  мм рт. ст.; *IV* — смесь  $N_2O/CO=1/46$ ,  $T_2=1700^\circ K$ ,  $p_2=0,39$  атм,  $T_5=2930^\circ K$ ,  $p_5=2,8$  атм: *1* — ИК-излучение,  $\lambda=4,75$  мк, *2* — комбинационное свечение  $O+CO \rightarrow CO_2+h\nu$ , регистрируемое вдоль оси ударной трубы, *3* — ГП (*a* — фронт падающей волны, *b* — зона бифуркаций, *c* — фронт отраженной волны, *p* — зона колебательной релаксации).

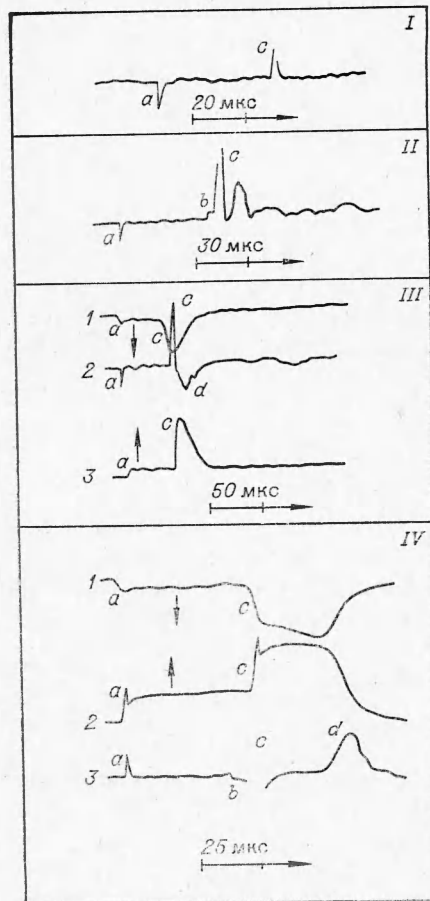


Рис. 3. Осциллограммы опытов.

*I* — аргон,  $p_0=30$  мм рт. ст.,  $u_s=1,15$  км/с (*a* — фронт падающей волны, *b* — фронт отраженной волны); *II* — азот,  $p_0=44$  мм рт. ст.,  $u_s=1,06$  км/с (*b* — бифуркация); *III* — смесь  $N_2O/Ar=1/10,5$ ,  $T_5=2500^\circ K$ ,  $[M]_5=2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л: *1* — ИК-излучение  $N_2O$ ,  $\lambda=4,75$  мк, *2* — ГП, *3* — поглощение  $N_2O$  (*d* — зона энерговыведения); *IV* — смесь  $NN_3/N_2=1/20$ ,  $T_5=1130^\circ K$ ,  $p_5=3$  атм: *1* — ИК-излучение  $NN_3$ , *2* — поглощение  $NN_3$ , *3* — ГП.

вышения плотности в  $N_2$  и в смеси  $CO/N_2O$  (рис. 2, *IV* и 3, *II*). Характерное время существования участка повышенной плотности в  $N_2$  равно  $\sim 8$  мкс, а время колебательной релаксации  $N_2$  в тех же условиях  $\sim 170$  мкс. Поэтому ясно, что рост плотности не связан с релаксацией  $N_2$ .

Отмеченные неоднородности фронта отраженной волны заставляют отказаться от кинетических измерений градиентов плотности в непосредственной близости от фронта волны в смесях с большим содержанием реагирующей многоатомной компоненты и соответственно с малыми  $\gamma=c_p/c_v$ . По этой причине количественная обработка осциллограмм в смеси  $NN_3/N_2$  проводилась только для опытов, в которых характерные времена релаксации значительно превышали времена прохождения зоны неоднородностей мимо наблюдательной секции.



Рассмотрим кинетические результаты, полученные в опытах со смесью  $N_2O/Ar$ . Некоторые важнейшие параметры, характеризующие распад  $N_2O$  для одного из опытов, представлены на рис. 4. Реакция протекает в неизотермических условиях, наиболее сильно возрастает температура  $T_v$ , антисимметричного колебания  $N_2O$  (подробности методики определения  $T_v$  изложены в [2, 3]), гораздо менее значителен рост газовой температуры  $T$ . Константа скорости распада  $N_2O$  возрастает в 4—5 раз к концу реакции, что значительно больше ускорения, которое можно объяснить наблюдаемым разогревом термализованных степеней свободы. Детальное рассмотрение неравновесного распада  $N_2O$  и, в частности, особенности получения инверсии по колебательным степеням свободы  $N_2O$  можно найти в [15, 16].

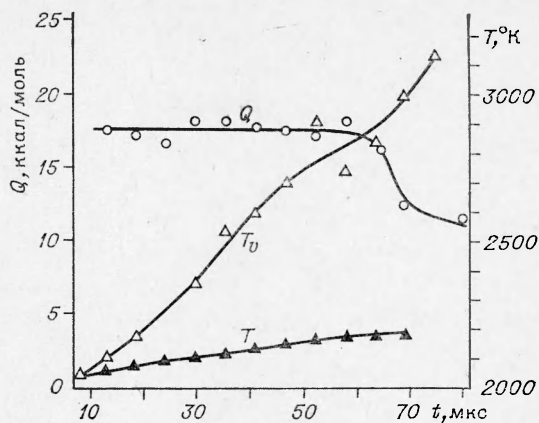


Рис. 4. Результаты измерений в смеси  $N_2O/Ar=1/19$ ;  $T_0=2035^\circ K$ ,  $p_0=3,5$  атм.

Остановимся на интерпретации измеренной величины  $Q$ . Как видно из рис. 4, время достижения стационарного значения  $Q=17$  ккал/моль составляет  $\sim 15$  мкс, что согласуется с данными [6, 7]. Спад  $Q$  в конце распада не является характерным для всех опытов и обусловлен большими ошибками определения малых градиентов плотности на поздних стадиях реакции. Среднее значение  $Q$ , усредненное по всем опытам для различных температур и для разных  $\alpha$ , равно приблизительно 16,5 ккал/моль. Обращаясь к уравнению (20), получаем, что измеренное значение  $Q$  согласуется с отношением  $K_{18}/K_{19}=0,3$ . Именно такая величина этого отношения получена в работе [17]. Отметим, что если использовать принятое ранее значение  $K_{18}/K_{19}\approx 1$  [6—9], то из (20) получается  $Q=10$  ккал/моль, что существенно меньше наблюдаемой величины. Возникает вопрос, как согласовать довольно большую величину  $Q$ , наблюдаемую в опытах, с наличием колебательной неравновесности, иллюстрируемой, например, на рис. 4. Очевидно, дело заключается в том, что доля полной энергии, сосредоточенной в колебаниях  $N_2O(v_3)$ , невелика, а остальные моды колебаний хорошо связаны с поступательным движением.

Обратимся к опытам в смесях  $HN_3/N_2=1/20$ . На осциллограмме одного из опытов на рис. 3, IV градиент плотности, связанный с энерговыделением, наблюдается после периода индукции одновременно с быстрым расходом  $HN_3$ . Измеренные величины  $Q$  и  $\Delta T$  для данного опыта показаны на рис. 5. Как видно, величина  $Q$  достигает своего равновесного значения только на поздних стадиях распада, когда  $HN_3$  практически израсходовалось. Детальный анализ [18] показывает, что наблюдаемые особенности поведения  $Q$  и  $\Delta T$  обусловлены сильной колебательной и электронной неравновесностью. Рассмотрение результатов измерений в достаточно широком интервале температур обнаруживает существование критической температуры для протекания реакции распада  $HN_3$  по механизму энергетической разветвленной реакции. На графике (рис. 6) зависимости  $Q$  от температуры при фиксированных  $\alpha$  видно, что при  $T < 1150^\circ K$   $Q$  возрастает с понижением температуры вплоть до 80 ккал/моль. При  $T > 1150^\circ K$   $Q$  при всех  $\alpha$  сходятся к  $Q=18$  ккал/моль. Штриховые линии на рис. 6 соответствуют изменению  $Q$  в отдельных опытах (с начальной температурой 1000 и 1060° K

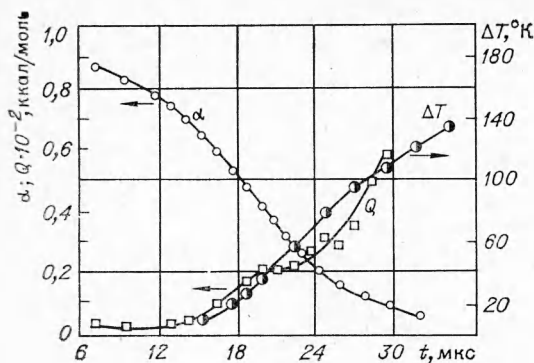


Рис. 5. Результаты измерений в смеси  $\text{HN}_3/\text{N}_2=1/20$ .

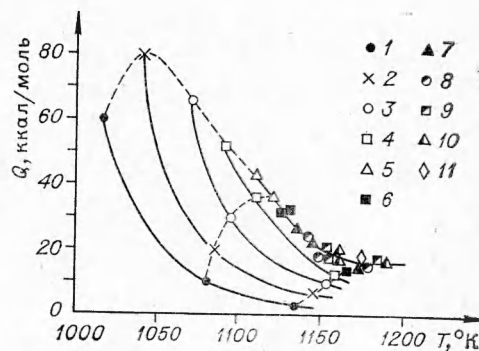


Рис. 6. Зависимость величины эффективно-го энергосвободения от  $T$  и  $L$ .  
 $\alpha$  равно: 1—0,85, 2—0,80, 3—0,75, 4—0,7, 5—0,65, 6—0,6, 7—0,55, 8—0,5, 9—0,45, 10—0,4, 11—0,3.

соответственно). Начальный участок роста  $Q$ , очевидно, связан с выходом на квазистационарный режим по радикалам  $\text{NH}$ . Спад после максимума можно объяснить тем, что в ходе распада с ростом температуры возрастает степень неравновесности благодаря все большему удалению от критической температуры.

Существование критических условий для протекания экзотермических реакций распада по механизму энергетической разветвленной реакции впервые предсказано в [3, 15]. Детальный анализ (готовится для публикации) показывает, что для  $\text{HN}_3$  критическая температура  $T^* \approx 1100^\circ \text{K}$ , т. е. достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Интересная особенность поведения  $Q$  наблюдается при переходе через критическую температуру непосредственно в ходе отдельного опыта, что наиболее ярко выражается на графике зависимости  $\lg K_d - (1/T)$ , где  $K_d = 1/(\text{HN}_3) \cdot (\text{dHN}_3/\text{dt})$  (рис. 7). Если распад начинается при  $T_0 = T^*$ , а в ходе опыта возникает отрыв  $T_0$  от  $T$ , то эффективная энергия активации  $E_{\text{эф}}$  должна возрастать вследствие действия дополнительной активации, создаваемой источниками возбужденных частиц в ходе реакции. Конечное состояние реагирующей системы всегда равносильно, поэтому начиная с момента максимальной неравновесности начинается переход к равновесию, в ходе которого  $E_{\text{эф}}$  должна уменьшаться. Как установлено в [19] на примере  $\text{HN}_3$ , при большом отрыве  $T_0$  от  $T$  реализуются отрицательные  $E_{\text{эф}}$ . На рис. 7 кривая 1 до точки  $a$  соответствует моментам выхода на квазистационарность по радикалам  $\text{NH}(\text{H}^1\Delta)$ . Далее следует участок стационарной реакции с  $E_{\text{эф}} \approx 27,8$  ккал/моль вплоть до точки перегиба, в которой  $T = 1103^\circ \text{K}$  (почти равна  $T^*$ ), а после перехода через  $T^*$  величина  $E_{\text{эф}}$  увеличивается до 43 ккал/моль. Опыт, описываемый кривой 2, имеет начальную температуру  $1090^\circ \text{K}$ , т. е. больше  $T^*$ , поэтому  $E_{\text{эф}}$  с самого начала весьма высока и составляет  $\sim 101$  ккал/моль. При наиболее сильной неравновесности в соответствии с результатами [19] и теоретическими оценками  $E_{\text{эф}} < 0$ .

Рассмотрим некоторые результаты, полученные для смеси  $\text{N}_2\text{O}$  с  $\text{CO}$ . Даже из качественного рассмотрения опыта в смеси с большим избытком  $\text{CO}$  наглядно видно, что характерные времена колебательной релаксации и химической реакции имеют один порядок величины, поэтому можно ожидать значительной колебательной неравновесности в ходе реакции. Величина  $Q$ , полученная в этом опыте (рис. 8), имеет довольно резкий максимум  $\sim 80$  ккал/моль, после которого  $Q$  снижается до 10 ккал/моль. Из уравнения (33) с учетом только реакций (28), (31), (32) (это допущение хорошо выполняется в условиях рассматриваемого опыта)  $Q \approx 85$  ккал/моль, что близко к значению в максимуме кри-

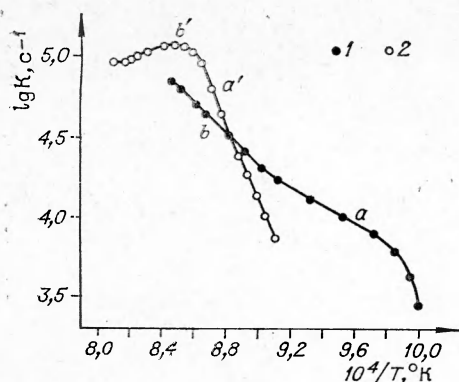


Рис. 7. Температурная зависимость констант скоростей расщепления  $\text{NH}_3$  от поступательной температуры.

Смесь  $\text{NH}_3/\text{N}_2=1/20$ : 1 —  $T_5=1000^\circ\text{K}$ ,  $[\text{M}]_5=2,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л; 2 —  $T_5=1090^\circ\text{K}$ ,  $[\text{M}]_5=2,9 \cdot 10^{-2}$  моль/л (а и а' — соответствуют  $\alpha=0,8$ ; b и b' —  $\alpha=0,5$ ).

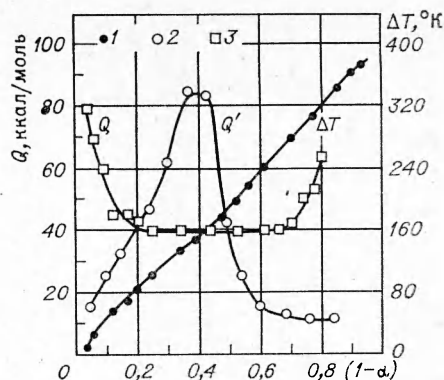


Рис. 8. Результаты измерений в смеси  $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}$ .

1 —  $\Delta T$ ; 2 —  $Q$  для  $\text{N}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ag}=1/2, 44/38,6, T_2=1860^\circ\text{K}, p_2=1,55$  атм; 3 —  $Q$  для условий опыта рис. 2, 1.

вой  $Q$ . Уменьшение  $Q$  после максимума, возможно, обусловлено теми же причинами, что и в случае с  $\text{HN}_3$ , т. е. переходом через критическое условие энергетической разветвленной реакции. Однако такая возможность нуждается в дополнительном исследовании. В опытах с большим содержанием  $\text{Ag}$  величина  $Q$ , за исключением ранних стадий ( $\alpha > 0,8$ ), близка к 50 ккал/моль, что достаточно хорошо описывается уравнением (33), если учесть, что при температуре этого опыта скорости реакций (28) — (32) близки по величине.

Сформулируем в заключение некоторые основные особенности, связанные с измерениями эффективной величины энерговыделения в ходе реакции: 1) возможность регистрации отклонений от равновесного протекания реакции и определения доли теплоты реакции, сосредоточенной во внутренних степенях свободы реагентов; 2) величина  $Q$  сильно зависит от констант скоростей некоторых элементарных стадий, особенно от стадий с большим тепловым эффектом; высокая избирательная чувствительность к константам скоростей экзотермических реакций позволяет во многих случаях успешно решать обратную задачу — по измеренной величине  $Q$  получать информацию о константах скоростей этих стадий; 3) для реакций, протекающих без отклонений от равновесия по внутренним степеням свободы реагентов, можно по одному опыту определить основные кинетические параметры реакции — энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Поступила в редакцию  
27/II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Ю. Нестерихин, Р. И. Солоухин. Методы скоростных измерений в газодинамике и физике плазмы. М., Физматгиз, 1968.
2. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ, 1972, 13, 829.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ, 1973, 14, 3.
4. R. W. Lutz, J. H. Kiefer. Phys. Fluids, 1966, 9, 168.
5. В. Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. М., Физматгиз, 1959.
6. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1972, 207, 912.
7. S. C. Barton, J. E. Dove. Can. J. Chem., 1969, 47, 521.
8. А. А. Борисов, Г. И. Скачков. Кинетика и катализ, 1972, 13, 42.
9. M. C. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 3377.

10. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1970, 194, 143.
11. Р. И. Солоухин. Ударные волны и детонация в газах. М., Физматгиз, 1963.
12. G. L. Schott. 154-th ACS meeting, Chicago, Illinois, Sept. 12—17, 1968.
13. P. Boggel, J. E. Millward. J. Chem. Phys., 1972, 57, 461.
14. S. B. Skinner. Comb. Flame, 1968, 12, 436.
15. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 1121.
16. А. И. Демин, Е. М. Кудрявцев и др. Письма в ЖЭТФ, 1973, 18, 249.
17. D. Milks, R. A. Matula. XIV-th Symp. Int. on Combustion, August, 1972.
18. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ (в печати).
19. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Докл. АН СССР, 1973, 210, 1127.

УДК 662.215.1+662.311.1

## ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО ТОПЛИВА С ПЛОСКИМ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕМЕНТОМ

С. С. Рыбанин, Л. Н. Стесик

(Москва)

Известно, что помещение теплопроводящих элементов (ТЭ), представляющих собой металлические пластины, проволочки и другие предметы, в конденсированное топливо (КТ) может приводить к увеличению скорости горения вблизи этих элементов [1—3]. Физическая сущность этого увеличения ясна: теплопроводящий элемент увеличивает тепловой поток от продуктов горения к топливу, что приводит к локальному повышению температуры и, следовательно, росту скорости горения вблизи ТЭ.

Теоретический расчет скорости горения КТ с теплопроводящими элементами представляет собой сложную задачу, связанную с решением неоднородных уравнений теплопроводности. Поэтому известные теоретические работы (см. [2] и ссылки к ней) содержат ряд допущений, облегчающих решение задачи, но не позволяющих построить замкнутую теорию и получить достаточно корректные результаты. В настоящей работе предпринята попытка построить замкнутую теорию горения КТ, содержащего плоский ТЭ, на основе асимптотического решения неоднородного уравнения теплопроводности в топливе.

Принимаются следующие обозначения:  $a = \lambda/\rho c$  — коэффициент температуропроводности;  $c$  — теплоемкость;  $l_m$  — теплота плавления металла ТЭ;  $q$  — тепловой поток из расплавленной части ТЭ;  $T$  — температура;  $T_0$  — начальная температура топлива;  $T_s$  — температура поверхности топлива;  $u$  — скорость продуктов горения топлива;  $u_k$  — фундаментальная скорость горения топлива;  $u_k(T_n)$  — скорость горения топлива, нагретого до температуры  $T_n$ ;  $u_* = \frac{a_m \lambda_k}{\delta \lambda_m} \left( \frac{a_m}{a_k} \right)^{1/2}$  — характерная скорость;  $v$  — скорость «носика», образованного ТЭ и поверхностью топлива;  $x, y$  — оси координат;  $Z = \frac{v}{u_k}$ ;  $\beta$  — температурный коэффициент скорости горения топлива;  $\beta_n$  — температурный коэффициент скорости «носика»;  $\gamma = \left( \frac{d\tau_1}{d\eta} \right)_{\eta=0}^{\max}$  — значение производной  $\frac{d\tau_1}{d\eta}$  (при  $\eta=0$ ), при  $\eta \rightarrow \infty$   $\tau_1 \rightarrow 0$ ;  $\delta$  — половина толщины пластинки ТЭ;  $\eta = \frac{xv}{a_m}$  — продоль-