

## ФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГАЗОВ С ПОМОЩЬЮ УДАРНЫХ ВОЛН

*Р. И. Солоухин*

### ВВЕДЕНИЕ

В лабораторной практике физических и физико-химических исследований свойств различных газов при высокой температуре все более широкое применение находят методы, в которых используются ударные волны. Объясняется это не только возможностями получения таким способом высоких температур и давлений газа, но и значительной простотой газодинамической схемы процесса, которая позволяет учесть влияние физико-химических превращений среды и получить, таким образом, интересующие нас сведения об особенностях термодинамически неравновесных процессов, вызванных нагревом газа в ударной волне.

С помощью ударных волн можно не только изучать термодинамически равновесные состояния газа, но и следить за установлением равновесия во времени, т. е. исследовать кинетику таких неравновесных процессов, как диссоциация, высокотемпературное окисление газов, релаксационные процессы энергетического обмена между внутренними степенями свободы молекул, а также между электронами и положительными ионами вещества, находящегося в ионизованном состоянии.

С целью получения наиболее точных сведений о состоянии газа в течение коротких интервалов времени ( $10^{-6}$ — $10^{-4}$  сек) разрабатываются новые импульсные методы измерения температуры, плотности, давления, степени ионизации, испускательной и поглощательной способности, электропроводности и других параметров газа на основе современных физических методов измерения этих величин.

В настоящей статье будут рассмотрены лишь некоторые из многочисленных исследований, посвященных ударным волнам в газе. Мы ограничимся только вопросами установления термодинамического равновесия за фронтом ударных волн в различных газах и попутно коснемся некоторых, наиболее интересных, методических работ в этом направлении.

По вопросу об особенностях сильных ударных волн, о внутренней структуре фронта ударной волны с учетом излучения и лучистого теплообмена мы отсылаем читателя к обстоятельному обзору Я. Б. Зельдовича и Ю. П. Райзера<sup>1</sup>, написанному авторами многих оригинальных работ, посвященных изучению сильных ударных волн.

### § 1. О ВЫБОРЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УДАРНЫХ ВОЛН

Изменение параметров газа за фронтом ударной волны задается газодинамической схемой исследуемого процесса, т. е. видом и формой ударной волны (одномерный скачок уплотнения, волна детонации, ударная волна, вызванная быстро летящим телом и т. п.), а также ее

интенсивностью и физико-химическими свойствами среды, в которой она распространяется. Для однозначности регистрации физико-химических превращений среды схема процесса в отсутствие этих превращений должна быть точно определена. Поэтому мы оставляем в стороне анализ различных методов, использующих способы фокусировки ударных волн, а также такие двумерные случаи, как ударная волна, образующаяся у носика летящей пули, и будем рассматривать лишь те методы, в которых за ударным фронтом существует достаточно протяженная и однородная область газа с известными параметрами. Наиболее удобным в этом отношении являются метод ударной трубки и метод пластинки, приводимой в движение детонацией взрывчатого вещества (ВВ).



Рис. 1. Распространение ударной волны в углекислом газе.  $M \sim 6$ . Частота съемки 40 тыс. кадров в сек.

После разрыва диафрагмы, разделяющей два газа различного давления в длинном канале неизменного сечения, в сторону газа низкого давления распространяется ударная волна, имеющая постоянную скорость<sup>2</sup>. Интенсивность такой ударной волны зависит главным образом от начального перепада давления на диафрагме и от отношения скоростей звука рабочего и исследуемого газа, причем, для получения высокой температуры за ударной волной газ в секции высокого давления должен обладать большой скоростью звука, а исследуемый газ низкого давления — малой.

На рис. 1 приведена многокадровая фотография распространения ударной волны в инертном газе, сделанная шликер-методом в ударной трубке квадратного сечения, на расстоянии около двух метров от места разрыва диафрагмы<sup>3</sup>. За ударной волной, фронт которой представляет собой плоскую поверхность, следует однородная область газа, нагретого ударной волной. Протяженность этой области определяется в основном интенсивностью ударной волны и расстоянием, пройденным волной от места разрыва диафрагмы. Сзади область горячего газа ограничена контактной поверхностью, отделяющей нагретый газ от истекающего из секции высокого давления холодного газа. Об однородности потока газа за ударной волной можно судить, например, по развертке картины, показанной на рис. 1, на вращающуюся пленку, и по осциллограмме давления за фронтом ударной волны, записанной импульсным пьезодатчиком<sup>4</sup> (рис. 2). Скорость ударной волны определяется по наклону первого возмущения, а линии меньшего наклона, являющиеся следами оптических неоднородностей, неподвижных относительно частиц газа, как и след контактной поверхности, позволяют определить независимо также и скорость потока газа за ударной волной.

Практически верхний предел температуры за фронтом ударной волны, получаемой в ударной трубке, может составлять около  $20\,000^\circ\text{K}$ <sup>5</sup>. Метод ударной трубки обладает рядом недостатков и ограничений, вызванных в основном присутствием стенок. В потоке за ударной волной образуется область пристеночного слоя газа, нарушающая одномерную картину течения. Особенно наглядно влияние пограничного слоя проявляется при распространении ударной волны отраженной от плоской стенки, навстречу потоку, созданному падающей волной<sup>6</sup>. Образующаяся

от места разрыва диафрагмы<sup>3</sup>. За ударной волной, фронт которой представляет собой плоскую поверхность, следует однородная область газа, нагретого ударной волной. Протяженность этой области определяется в основном интенсивностью ударной волны и расстоянием, пройденным волной от места разрыва диафрагмы. Сзади область горячего газа ограничена контактной поверхностью, отделяющей нагретый газ от истекающего из секции высокого давления холодного газа. Об однородности потока газа за ударной волной можно судить, например, по развертке картины, показанной на рис. 1, на вращающуюся пленку, и по осциллограмме давления за фронтом ударной волны, записанной импульсным пьезодатчиком<sup>4</sup> (рис. 2). Скорость ударной волны определяется по наклону первого возмущения, а линии меньшего наклона, являющиеся следами оптических неоднородностей, неподвижных относительно частиц газа, как и след контактной поверхности, позволяют определить независимо также и скорость потока газа за ударной волной.

Практически верхний предел температуры за фронтом ударной волны, получаемой в ударной трубке, может составлять около  $20\,000^\circ\text{K}$ <sup>5</sup>. Метод ударной трубки обладает рядом недостатков и ограничений, вызванных в основном присутствием стенок. В потоке за ударной волной образуется область пристеночного слоя газа, нарушающая одномерную картину течения. Особенно наглядно влияние пограничного слоя проявляется при распространении ударной волны отраженной от плоской стенки, навстречу потоку, созданному падающей волной<sup>6</sup>. Образующаяся

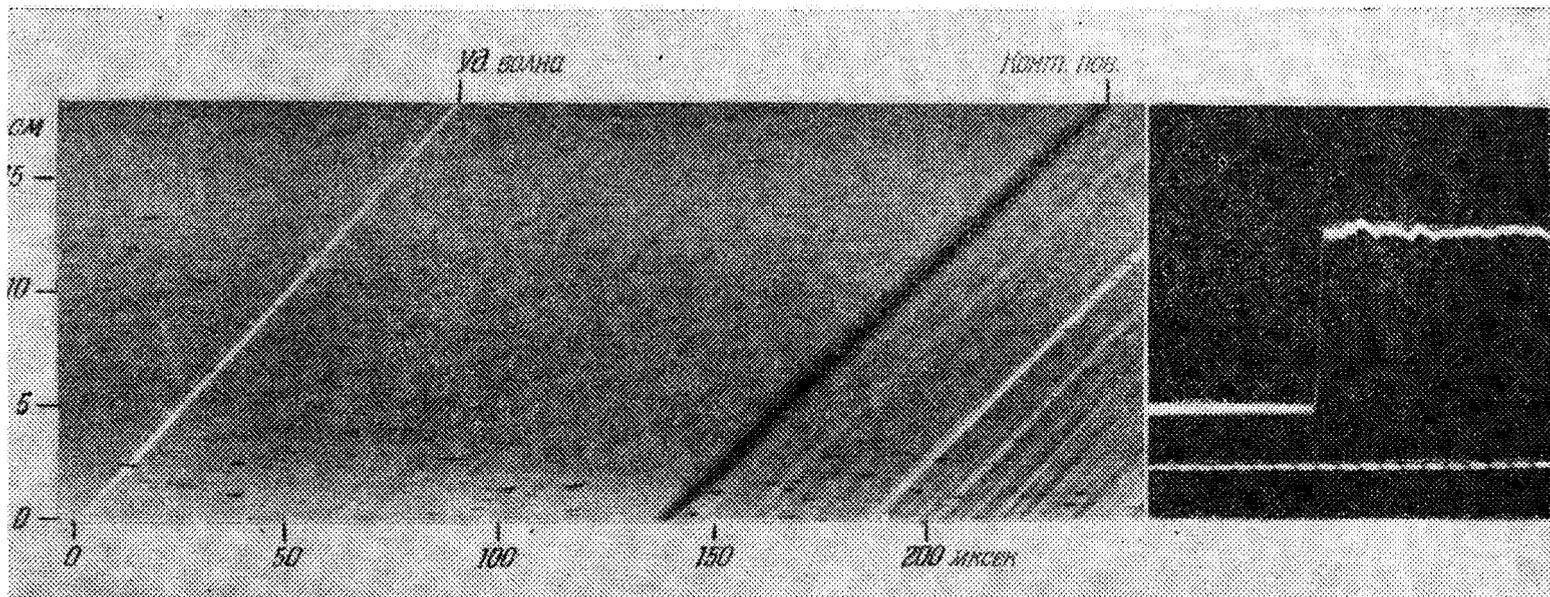


Рис. 2. Развертка движения ударной волны и осциллограмма давления за ее фронтом. Метки времени—10 мксек.

при этом сложная картина, показанная на рис. 3 для ударной волны в аргоне, существенно ограничивает, например, использование отраженной ударной волны, которое выгодно тем, что газ за отраженной волной покоится относительно стенок трубки<sup>7</sup>. При изучении свечения и степени ионизации газа за ударной волной отрицательная роль стенок сказывается в образовании легко возбудимых примесей, сильно влияющих на ход процесса и точность измерений.

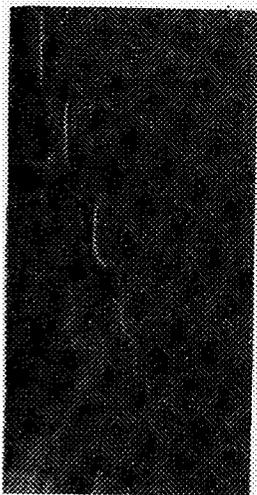


Рис. 3. Шлирен-снимок отражения ударной волны в аргоне от закрытого конца трубки.

Менее удобным с точки зрения доступности и методов регистрации, по сравнению с ударной трубкой, является применение для создания ударных волн взрывчатых веществ<sup>8</sup>. Однако такой метод позволяет не только избавиться от ограничивающего влияния стенок, но и получать ударные волны со скоростью, достигающей более 8 км/сек при начальном атмосферном давлении газа. Интенсивность ударной волны задается путем применения между поверхностью ВВ и исследуемым газом металлических пластинок различной толщины. Как скорость образующейся в газе ударной волны  $U$ , так и скорость  $u$  потока за ней, определяемая по скорости металлической пластинки, оказываются постоянными на достаточно протяженном участке пути волны. Независимое измерение этих величин дает возможность определить перепад давления и плотности в ударной волне из следующих простых соотношений:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{U}{U-u} \quad \text{и} \quad \frac{P}{P_0} = \frac{U}{RT_0} + 1.$$

## § 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗДУХА И ДРУГИХ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Определение термодинамически равновесных параметров газа за ударной волной в воздухе и других газах может быть проведено путем вычислений с привлечением некоторых экспериментально определенных констант. Например, в работе И. Б. Рождественского<sup>9</sup> подробные вычисления были выполнены для воздуха до температуры за ударной волной  $T=12\,000^\circ\text{K}$  на счетной машине. На рис. 4 показана зависимость температуры воздуха за ударной волной от скорости ударной волны при различных начальных давлениях перед ударной волной.

Воздух в рассматриваемых условиях является смесью химически реагирующих компонент (диссоциация  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$ , образование  $\text{NO}$ ), поэтому при вычислениях необходимо иметь точные сведения о константах равновесия соответствующих реакций, а также знать величину энергии диссоциации основных компонент. Расшифровка спектра азота приводит к двум различным значениям энергии диссоциации молекулы  $\text{N}_2$ : 7,38 и 9,76 эв. Вопрос о правильном выборе одного из этих значений был предметом многих экспериментальных исследований. В опытах по измерению скорости детонации в смесях с  $\text{C}_2\text{N}_2$ <sup>10</sup> было показано, что результаты измерений соответствуют величине 9,76 эв. То же значение было выбрано С. С. Семёновым<sup>11</sup> на основе опытов с обтеканием моделей в ударной трубке путем независимой регистрации скорости ударной волны и угла наклона присоединенного скачка уплотнения на носике модели.

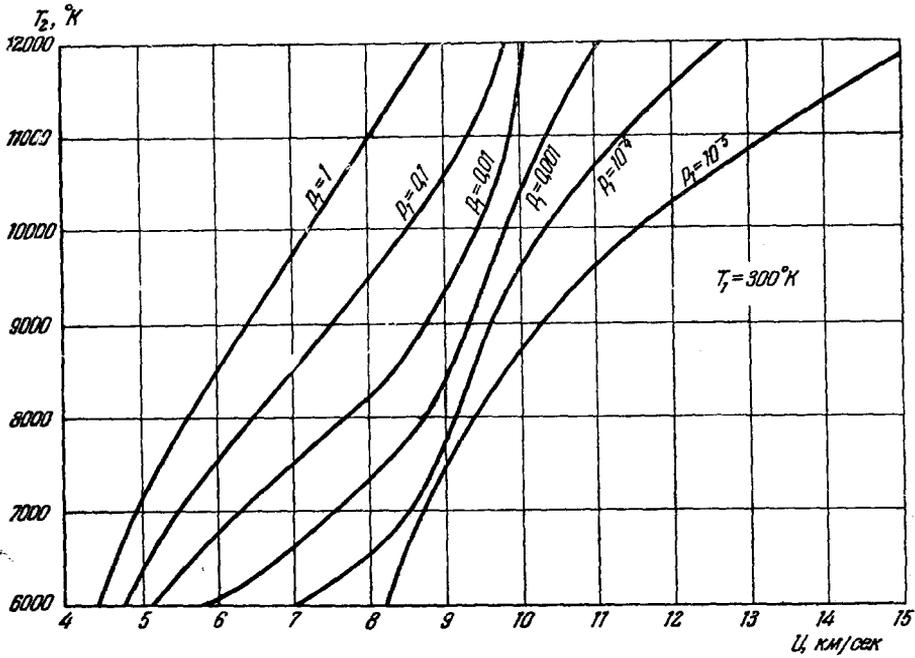


Рис. 4. Температура за фронтом плоской ударной волны в воздухе при различных начальных давлениях (в атм) в зависимости от скорости ударной волны.

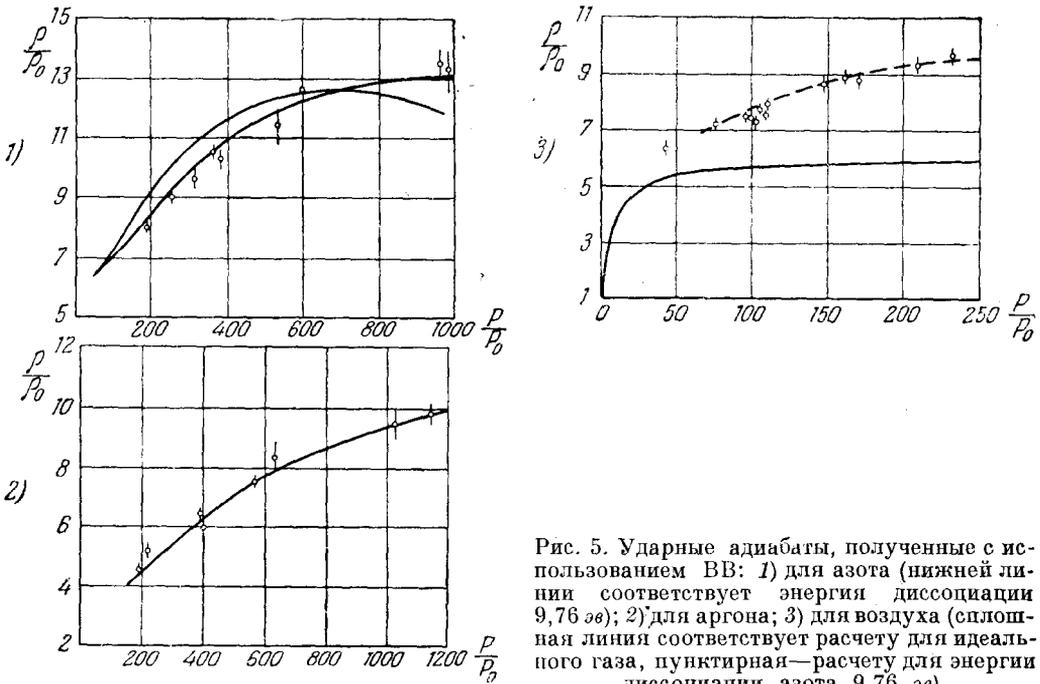


Рис. 5. Ударные адиабаты, полученные с использованием ВВ: 1) для азота (нижней линии соответствует энергии диссоциации 9,76 эв); 2) для аргона; 3) для воздуха (сплошная линия соответствует расчету для идеального газа, пунктирная — расчету для энергии диссоциации азота 9,76 эв).

В работе<sup>12</sup> также были получены данные в пользу большего значения энергии диссоциации, хотя была выбрана не совсем удачная<sup>7</sup> методика исследования: использовалось отражение ударной волны от твердой стенки.

Наиболее убедительный ответ на вопрос о выборе правильного значения энергии диссоциации азота был дан исследованиями<sup>13,14</sup>, в которых описанным выше методом с использованием ВВ были построены ударные адиабаты воздуха и других газов, приведенные на рис. 5.

Экспериментальные точки кривых 1 и 3 соответствуют расчету для величины 9,76 эв. Хорошее совпадение опытных данных с результатами расчетов, проведенных в предположении о термодинамическом равновесии газа за ударной волной, свидетельствует также и о том, что равновесие достигается достаточно быстро. Так, для азота при  $T=9000^\circ\text{K}$  время установления равновесия не превышает  $10^{-7}$  сек<sup>13</sup>.

### § 3. РАСПРОСТРАНЕНИЕ УДАРНЫХ ВОЛН В РЕЛАКСИРУЮЩЕМ ГАЗЕ

Необходимость учета замедления возбуждения вращательных и колебательных степеней свободы молекул при быстрых изменениях состояния вещества в газодинамике была экспериментально доказана А. Кантровицем<sup>15,16</sup>, а теоретические расчеты в применении к схеме плоской ударной волны были проведены Я. Б. Зельдовичем<sup>17</sup> и С. П. Дьяковым<sup>18</sup>.

Возможное запаздывание распределения энергии между степенями свободы молекул должно вызвать необратимый процесс энергетического обмена, который повлечет за собой увеличение энтропии и соответствующее изменение параметров газа. Для регистрации таких изменений в опытах А. Кантровица использовался насадок полного напора малого диаметра (около 0,1 мм), помещенный в стационарный дозвуковой поток газа. Время торможения газа определялось скоростью потока и диаметром насадка и составляло для  $\text{CO}_2$ , например, десятые доли микросекунды. Эффект запаздывания фиксировался изменением разности между давлением торможения и статическим давлением в резервуаре, из которого происходит истечение газа. При использовании соотношения

$$\Delta S(\tau) = R \ln \frac{p_0}{p_m},$$

где  $\Delta S(\tau)$  определяется в зависимости от величины теплоемкостей различных степеней свободы молекул газа, температуры процесса истечения, диаметра насадка и скорости потока, можно определять время релаксации  $\tau$  даже в том случае, когда его величина сравнима с временем торможения. Полученные таким способом<sup>19</sup> значения времени релаксации находятся в хорошем согласии с ультразвуковыми данными и составляют при нормальных условиях для колебательных степеней свободы  $\text{CO}_2$  от 3 до 6 мксек, в зависимости от влажности, а для вращательных степеней свободы  $\text{H}_2$   $1 \div 2 \cdot 10^{-8}$  сек.

Неравновесные зоны релаксации за ударной волной наблюдались многими исследователями<sup>20-23</sup> для таких газов, как  $\text{CO}_2$  и  $\text{Cl}_2$ . В этих наблюдениях обычно использовалось фотографирование распределения плотности за ударной волной с помощью интерферометра. Такой метод очень нагляден, однако его трудно использовать для регистрации зон короче 1 мм.

Для регистрации коротких зон более удобен импульсный метод фотометрирования интенсивности света, прошедшего через оптическую систему Теплера<sup>24</sup>. На рис. 6 показана схема этого метода и типичная кривая записи изменения плотности за ударной волной.

На трубке прямоугольного сечения имеется щель шириной  $w$ , параллельная проходящему ударному фронту. Интенсивность света, прошедшего через шпирен-систему с шириной щели  $w$ , в зависимости от изменения плотности в объеме газа, ограниченном щелью, равна:

$$J(t) = K \int_0^w \frac{\partial \rho(\xi, t)}{\partial \xi} d\xi = K [\rho(w, t) - \rho(0, t)].$$

Таким образом, если ширина щели больше длины зоны неравновесности, запись интенсивности света во времени в моменты входа и выхода ударной волны из поля зрения, ограниченного щелью, будет давать непосредственное распределение плотности за ударной волной. Если же ширина щели много меньше протяженности зоны, сигнал будет соответствовать градиенту плотности за ударной волной. Чувствительность описываемого метода составляет около 0,4% начальной плотности, а разрешающая способность во времени в основном ограничена требованиями точной юстировки оптической аппаратуры и может составлять десятые доли микросекунды. Рассматриваемый метод становится непригодным для сильных волн из-за собственного излучения света газом за ударной волной.

Для определения времени релаксации окиси углерода CO были проведены опыты, в которых записывалось во времени инфракрасное излучение этого газа за ударной волной<sup>25</sup>. Регистрирующий элемент в этих опытах обладал инерционностью порядка 30 мксек, что существенно ограничивало возможности записи малых величин времени релаксации. При начальном давлении 0,24 атм время релаксации CO составляло 77 мксек, что в пересчете на нормальное давление соответствует величине около 19 мксек.

При изучении неравновесной зоны химической реакции, в которой происходит образование нового продукта, широкое применение находят оптические методы исследования, основанные на записи во времени изменения поглотительной способности смеси газов за ударной волной, которая в определенной части спектра зависит от концентрации вновь образующегося продукта реакции. На некоторых свойствах химических реакций, протекающих за фронтом ударной волны, мы остановимся подробнее.

#### § 4. ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ГАЗЕ ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

Температуру, давление и другие параметры газа за фронтом ударной волны можно определить из уравнений газодинамики, если известна скорость ударной волны, или измерить непосредственно. Поэтому чрезвычайно быстрый адиабатический нагрев газа до известного однородного состояния с высокой температурой можно использоваться для изучения возникновения и развития химических реакций в тех интервалах давления и температуры, а также на столь коротких отрезках времени, где обычные методы химической кинетики не могут применяться.

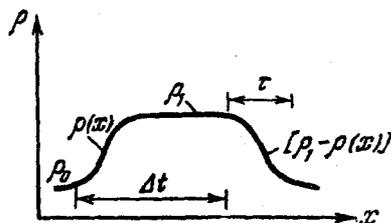
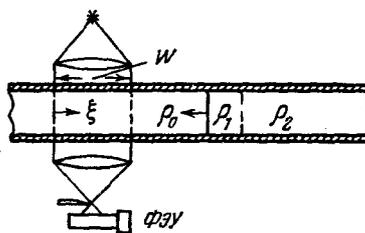


Рис. 6.

Практически интересны, например, такие вопросы, как изучение кинетики диссоциации и образования  $\text{NO}$  за ударной волной в воздухе при полете со скоростью свыше 2 км/сек, диссоциация водяного пара и углекислого газа и т. п.

В качестве наиболее удобного метода в исследованиях по изучению кинетики химических реакций в газе используется ударная трубка. Целью изучения химических реакций с положительным тепловыделением является выяснение некоторых особенностей детонационного режима горения, которые связаны с различным характером протекания реакции за ударным фронтом, а в опытах с реакциями типа диссоциации, образовании окиси азота и т. п. проводится изучение кинетики реакции в различных условиях.

#### 4.1. Химические реакции с положительным тепловым эффектом

Распространение ударных волн, интенсивность которых достаточна для инициирования экзотермической реакции в газовой смеси, приводит для большинства горючих смесей к образованию самоподдерживающихся разрывов—волн детонации. В ударном фронте волны детонации происходит адиабатический нагрев и сгорание смеси, которое обычно завершается



Рис. 7. Снимок свечения газа во фронте спиновой детонации, сделанный методом компенсации движения волны за счет движения пленки (под углом  $45^\circ$  к оси трубки).

в очень узкой зоне реакции, прилегающей к ударному фронту и составляющей доли миллиметра<sup>26</sup>. Однако при сильном разбавлении смеси, при пониженном начальном давлении или вообще в газе с малой скоростью химической реакции (например, в смеси окиси углерода с кислородом) участок воспламенения газа не занимает всей площади ударного фронта, а локализуется в некоторой окрестности стенки трубки, описывая при поступательном движении волны детонации в целом путь по спирали (спиновая детонация).

Предложенное К. И. Щелкиным и Я. Б. Зельдовичем<sup>27,28</sup> объяснение этому явлению, основанное на предположении о существовании излома во фронте ударной волны, не нашло полного подтверждения в опытах по изучению структуры фронта спиновой детонации<sup>29,30</sup>. Как было показано в опытах Б. В. Войцеховского, сгорание смеси при спиновой детонации происходит, по-видимому, в поперечной детонационной волне, следующей за основным ударным фронтом.

На рис. 7 приведен снимок ряда последовательных разверток картины свечения на внутренней поверхности цилиндрической трубки, полученный Б. В. Войцеховским<sup>31</sup>. Рис. 8 поясняет конфигурацию возмущений во фронте спиновой детонации. Скорость по дуге окружности для поперечной волны  $AB$ , видной на снимке в виде ярко светящейся области, близка к скорости поступательного движения детонационной волны в целом. Поэтому в системе координат, связанной с поперечной волной,

свежий газ будет набегать на фронт основной детонационной волны  $AE$  под углом в  $45^\circ$ .

За поперечной волной происходит расширение продуктов горения. На рис. 8 область расширяющихся продуктов заштрихована. Свежий газ слева от поперечной волны обтекает продукты горения, создавая картину течения, подобную сверхзвуковому надкритическому обтеканию в области углового уступа (отсоединенный скачок уплотнения  $OC$ ).

Продолжением поперечной волны является возмущение  $BD$ , имеющее наклон в  $12-15^\circ$  к образующей трубы. Это возмущение (шлейф) в виде светящейся линии простирается на расстояние, равное многим диаметрам трубы, в область сгоревшего газа, вращаясь в фазе с поперечной волной. Как показывают моментальные шпирен-снимки фронта спиновой детонации<sup>30</sup>, приведенные на рис. 9 и 10, в области сгоревшего газа

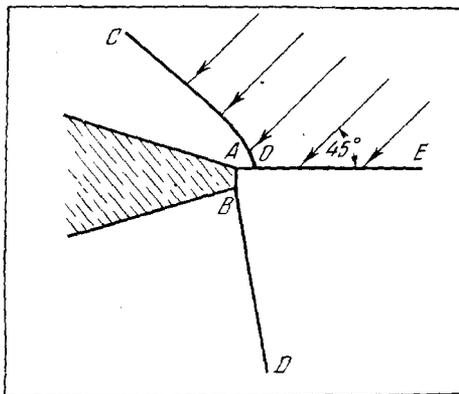


Рис. 8.

при спиновом режиме детонационного горения существуют сильные колебания давления и плотности определенной частоты, т. е. за фронтом детонации образуется серия бегущих акустических волн, тангенциальные пучности давления которых, как показывают расчеты<sup>32</sup>, вращаются со скоростью близкой к детонационной, создавая описанное выше протяженное возмущение (шлейф), слегка наклоненное к образующей трубы. Скорость этого возмущения вдоль дуги окружности, таким образом, почти вдвое больше скорости звука в сгоревшем газе.

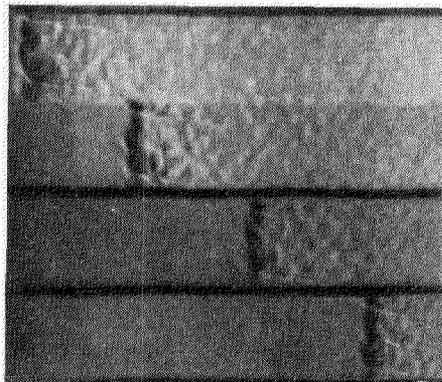


Рис. 9. Шпирен-снимки спиновой детонации в смеси  $H_2+O_2$ . Частота съемки 40 тыс. кадров в сек.

Возникновение колебаний газа тесным образом связано с характерной особенностью условий появления спиновой детонации—малой скоростью химической реакции. Возникающие в этом случае протяженные зоны реакции за ударным фронтом являются неустойчивыми и служат причиной появления автоколебательного режима горения.

Изучению развития процесса воспламенения смеси, адиабатически нагретой с помощью ударной волны, был посвящен ряд исследований различных авторов<sup>3, 33-36</sup>. При воспламенении смеси газа ударной волной, образующейся у носика летящей пули, были измерены задержки воспламенения газа, а также наблюдался характерный колебательный режим горения<sup>34</sup>.

Изучению развития процесса воспламенения смеси, адиабатически нагретой с помощью ударной волны, был посвящен ряд исследований различных авторов

Картина возникновения горения в объеме смеси, сжатой ударной волной, была рассмотрена детально в работе<sup>36</sup>. Изучаемая смесь водорода с кислородом нагревалась дважды—в падающей ударной волне и в волне, отраженной от закрытого конца трубки. При этом температура за отраженной волной рвалась или несколько превышала температуру самовоспла-

менения данной смеси, а нагретая смесь покоилась относительно стенок сосуда. На рис. 11 показана серия шпирен-снимков этого процесса.

По истечении определенного периода индукции, являющегося функцией давления и температуры смеси, в некоторых точках объема смеси появлялись очаги воспламенения, в которых локализовался процесс горения. Лишь после слияния системы очагов образовывались ударные разрывы и наступал режим детонации.

В условиях описанных опытов период задержки воспламенения мог составлять сотни микросекунд. Для тех значений температуры и давления, которые соответствуют состоянию за ударным фронтом волны детонации, период индукции гораздо меньше, однако и в этом случае для многих смесей он составляет величину

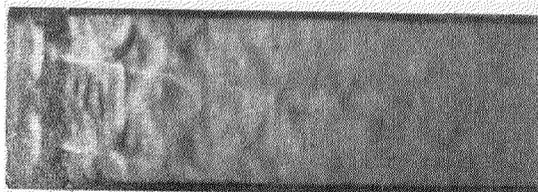


Рис. 10. Мгновенный снимок состояния газа за фронтом спиновой детонации в смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  (фронт волны в крайнем левом положении), сделанный шпирен-методом.

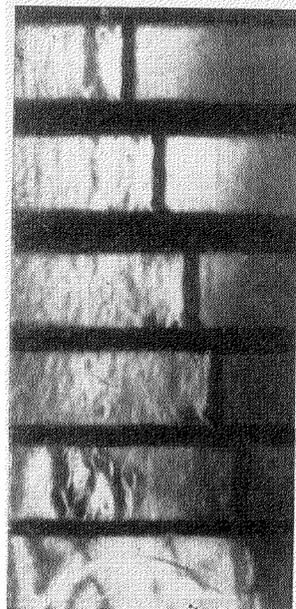


Рис. 11. Последовательные фазы воспламенения смеси  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  за ударной волной, отраженной от стенки. Частота съемки 35 тыс. кадров в сек.

порядка микросекунд и должен учитываться при рассмотрении вопроса о протяженности зоны химической реакции в волне детонации.

#### 4.2. Изучение кинетики химических реакций с помощью ударных волн

Исследования кинетики химических реакций, протекающих с большой скоростью, были существенно пополнены работами, в которых использовались ударные волны. Как и в ранее применявшихся методах, можно выделить два основных направления, в которых совершенствовалась техника эксперимента: а) высокоскоростная запись во времени изменения состава и термодинамических параметров смеси в процессе реагирования и б) метод остановки реакции спустя некоторый регулируемый интервал времени после начала реакции (так называемый метод «закалки»), с последующим химическим анализом продуктов реакции.

К исследованиям первого из указанных направлений следует отнести опыты Дэвидсона и его сотрудников<sup>37,38</sup>, в которых изучалась кинетика диссоциации таких газов, как  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{J}_2$ , за ударной волной. Изменение состава газа за волной со временем определялось путем регистрации поглощательной способности отдельных компонент в определенном участке их спектра поглощения.

Большая скорость реакции, низкая испускательная и поглощательная способность газа, свечение легко возбудимых примесей, — все эти фак-

торы предъявляют высокие требования к разрешающей способности оптической и электронной аппаратуры при наблюдении зоны реакции в потоке газа, следующем за ударной волной.

В некоторых случаях наблюдение за ходом реакции во времени проводится оптическими средствами в газе, покоящемся относительно стенок сосуда—при отражении ударной волны от закрытого конца трубки. Например, в работе <sup>39</sup> таким способом изучалась реакция термической диссоциации водяного пара в интервале температуры от 2400 до 3200° К, что позволило получить ряд новых сведений о кинетике этой реакции. Спектроскопическое изучение смеси проводилось путем фотометрирования во времени изменения поглотительной способности гидроксила в области  $\lambda=3064 \text{ \AA}$ .

Большой интерес представляет изучение кинетики реакции соединения кислорода с азотом, которая протекает при температуре 2000—3000° К. Подробному изучению основных закономерностей механизма и скорости этой реакции посвящена монография <sup>40</sup>, где на основе опытов по взрыву различных горючих смесей, содержащих в качестве примеси азот, было показано, что реакция носит цепной характер. В отличие от бимолекулярного механизма для цепной реакции константа скорости реакции должна зависеть от концентрации кислорода, причем эта зависимость должна иметь вид

$$k_2 = \frac{C}{\sqrt{O_2}},$$

где химическими символами обозначена мгновенная концентрация вещества.

Такая зависимость была получена в опытах авторов этой работы, однако использованная ими методика имела разрешающую способность во времени лишь около  $10^{-2}$  сек.

В работе <sup>41</sup> были проведены опыты по определению скорости реакции азота с кислородом с использованием ударной трубки. Исследуемая смесь сжималась и нагревалась до необходимой температуры сначала в падающей, а затем в отраженной ударной волне. После быстрого нагрева газ находился при условиях, необходимых для протекания реакции, в течение заданного промежутка времени порядка нескольких десятых долей миллисекунды, после чего он резко охлаждался приходящей волной разрежения, которая осуществляла «закалку» реагирующей смеси. Количество полученной окиси азота определялось затем методами химического анализа. В опыте, таким образом, определялись: мгновенная концентрация окиси азота спустя интервал времени  $\Delta t$  с начала реакции до момента ее остановки, величина  $\Delta t$ , а также давление и температура смеси, при которых протекает реакция.

Выражение для скорости реакции имеет вид

$$\frac{dNO}{dt} = k_1 N_2 \sqrt{O_2} - k_2 NO^2$$

где  $k_1$  и  $k_2$ —константы скорости прямой и обратной реакции, причем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]},$$

где в квадратных скобках заключены равновесные концентрации реагирующих веществ. В условиях рассматриваемых опытов отношение  $NO/[NO]$  было всегда меньше 0,3, что позволяет, используя приведенные выше соотношения, найти приближенное выражение для  $k_2$ :

$$\frac{dNO}{dt} \cong k_2 \{ [NO]^2 - NO^2 \}$$

ИЛИ

$$k_2 \cong \frac{\Delta \text{NO}}{[\text{NO}]^2 \Delta t}$$

Зависимость константы скорости реакции, определенной таким способом из опыта, от концентрации кислорода приведена на рис. 12. Как видно из этого графика, опытные данные соответствуют обратной пропорциональности корню квадратному из концентрации, что подтверждает справедливость цепного механизма данной реакции, предложенного Н. Н. Семеновым<sup>40</sup>.

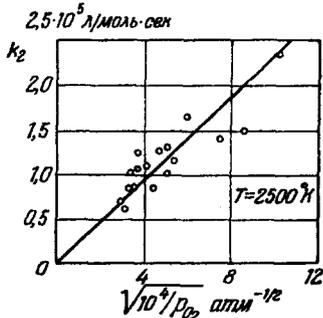


Рис. 12. Зависимость константы скорости реакции  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} 2\text{NO}$  от концентрации кислорода.

Следует заметить, что изучение кинетики химических реакций описанным выше методом «закалки» имеет существенные практические преимущества по сравнению с методом непосредственной записи хода реакции оптическими методами, так как он не предъявляет требований к чувствительности оптической аппаратуры, которые должны быть очень высокими для регистрации протяженной зоны реакции вследствие небольшой глубины ее протекания.

### § 5. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ ГАЗА ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

При изучении состояния газа высокой температуры за ударной волной большую роль играют спектроскопические методы исследования. Спектры различных газов, возбуждаемые ударной волной, а также развертки отдельных участков спектра во времени изучались в работах<sup>42,43</sup>.

Для определения температуры газа за фронтом ударной волны Н. Н. Соболевым и его сотрудниками<sup>44</sup> был разработан ряд спектральных методов. Метод относительных интенсивностей различных пар линий примесей, содержащихся в газе<sup>45</sup>, дал менее надежные результаты, чем обобщенный метод обращения спектральных линий<sup>46</sup> в силу его большой зависимости от пристеночных явлений в ударной трубке и влияния примесей на состояние исследуемого газа.

В методе обращения спектральных линий определяются независимо: интенсивность излучения газа в спектральной линии  $I_x$  и разница между интенсивностью излучения в той же спектральной линии при просвечивании газа источником сравнения и интенсивностью излучения источника сравнения, т. е.  $I_{x+l} - I_l$ . Температура газа вычисляется по

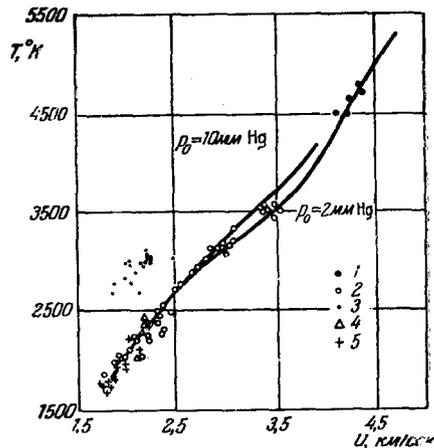


Рис. 13. Температура за ударной волной, измеренная оптическими методами (Н. Н. Соболев и др.): 1— $P_0=2$  мм рт.ст., воздух; 2— $P_0=10$  мм рт.ст., воздух; 3— $P_0=50$  мм рт.ст., воздух (горение на контактной поверхности); 4— $P_0=10$  мм рт.ст., азот; 5— $P_0=50$  мм рт.ст., азот.

Температура газа вычисляется по

формуле:

$$T_x = T_n \left[ 1 + \frac{\lambda T_n}{C} \ln \left( 1 - \frac{I_{x+\lambda} - I_n}{I_x} \right)^{-1} \right].$$

На рис. 13 приведены результаты измерений температуры за ударной волной в азоте и воздухе, проведенных обобщенным методом обращения спектральных линий на ударной трубке с импульсным фотометрированием интенсивности света. Сплошная кривая соответствует расчету, выполненному в предположении о термодинамическом равновесии с энергией диссоциации азота 9,76 эв. Полученные данные свидетельствуют о быстром установлении термодинамического равновесия воздуха в широком интервале скорости ударной волны и подтверждают правильность выбранной величины энергии диссоциации азота.

При спектроскопическом изучении газа в ударной трубке возникают трудности, вызванные присутствием стенок. Свечение примесей за ударной волной с числом  $M \sim 7$  в сумме по всему сечению трубки изменяется во времени, как показано на рис. 14. Импульс свечения составлен из двух сигналов, первый из которых обязан существованию примесей во всем объеме газа, а второй появляется по мере нарастания пристеночного слоя и сосредоточен возле стенок в слое толщиной 5÷7 мм. Для того чтобы избавиться от влияния стенок, нужно использовать ВВ для создания ударных волн, как это

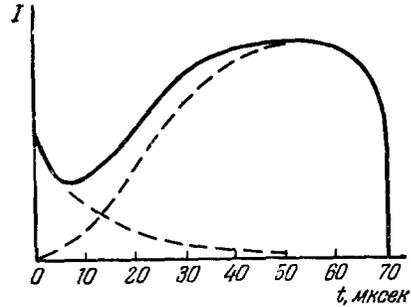


Рис. 14.

было сделано, например, в работе И. Ш. Моделя<sup>47</sup>.

В результате термической ионизации газа за ударной волной с появлением свободных электронов наблюдается излучение сплошного спектра. При заметной степени ионизации происходит сдвиг спектральных линий и их уширение, вызванное существованием электрических полей положительных ионов (эффект Штарка). Оба явления могут при этом использоваться для оценки степени ионизации газа за ударной волной<sup>42</sup>.

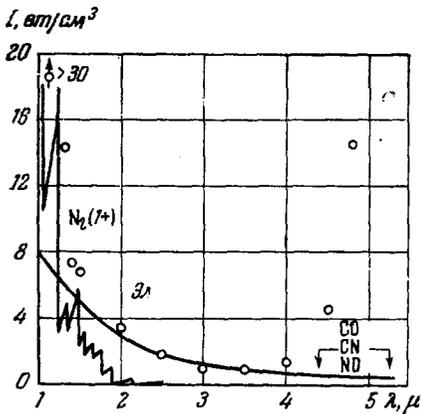


Рис. 15. Инфракрасный спектр воздуха при высокой температуре за ударной волной.

При изучении сплошного спектра воздуха в инфракрасной области с помощью ударной трубки были получены данные, приведенные на рис. 15<sup>48</sup>. В области длин волн выше

двух микрон существует излучение, которое нельзя объяснить молекулярным спектром азота (первая сплошная кривая рис. 15). Как показали расчеты, полученный эффект можно объяснить излучением при столкновении свободных электронов с атомами азота и кислорода. Потенциал такого взаимодействия определен в работе<sup>49</sup>. Вторая сплошная кривая рис. 15 построена с учетом величины этого потенциала, соответствующей сечению упругого рассеяния для атомов кислорода, равному  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>.

### § 6. О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ ПРИ ИОНИЗАЦИИ ГАЗА ЗА УДАРНОЙ ВОЛНОЙ

В опытах по измерению электропроводности термически ионизованного воздуха за ударной волной<sup>50</sup> было показано, что для ударных волн с числом  $M \sim 15$  термодинамическое равновесие достигается очень быстро. Опыты проводились методом, схема которого изображена на рис. 16. На трубку, в которой распространяется ударная волна, надета катушка с током. По э. д. с., наведенной в другой катушке, помещенной рядом с первой, за счет изменения магнитного поля в проводящем газе определяется

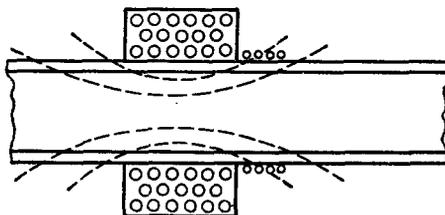


Рис. 16. Схема опыта по измерению электропроводности газа за ударной волной.

электропроводность проводящего газа. Тарировка такого устройства проводится путем пробрасывания внутри трубки металлических стержней разной проводимости.

Однако при исследовании аргона и других инертных газов для чисел  $M = 10 \div 18$ , что соответствует степени ионизации до 25%, наблюдается довольно значительное время установления состояния термодинамического равновесия, составляющее десятки микросекунд<sup>51, 52</sup>. Это явление было

детально изучено авторами работы<sup>51</sup> путем экспериментального определения распределения электростатического потенциала в области газа за фронтом ударной волны, вызванного диффузией электронов, а также путем измерения задержки свечения непрерывного спектра газа, которое возникает лишь при рекомбинации электронов и ионов, на некотором расстоянии от ударного фронта.

Из наиболее вероятных механизмов ионизации (столкновение электрона с атомом, ионизация при столкновении атомов и фотоионизация) наиболее эффективным является механизм электронного удара. Однако в начальный момент, когда плотность электронов равна нулю, начальная степень ионизации должна быть создана

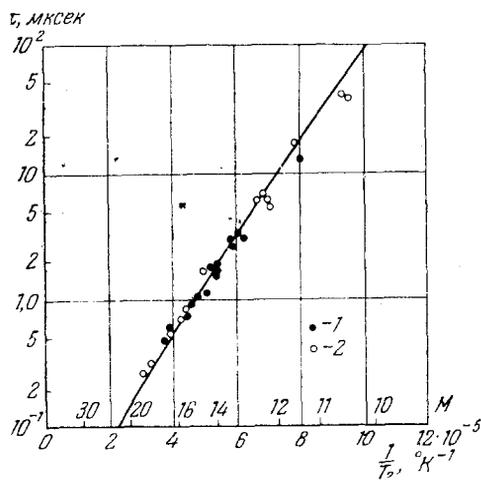


Рис. 17. Задержка ионизации за ударной волной в аргоне: 1—диффуз. потенциал; 2—задержка свечения.

с помощью другого механизма. После окончания такой подготовительной фазы процесс начинает действовать механизм электронного удара. При этом происходят большие энергетические потери электронов, так как потенциал ионизации аргона  $15,7 \text{ эв}$ , а величина  $kT$  электрона около  $1 \text{ эв}$ .

Пополнение энергии электронного газа происходит за счет упругих столкновений «холодных» электронов с атомами и ионами.

Поскольку отношение масс атома и электрона велико, энергетический обмен является медленным процессом и определяет время установления в газе состояния термодинамического равновесия. На рис. 17 показано изменение времени задержки ионизации, полученной в опытах<sup>31</sup> для аргона в зависимости от температуры за ударной волной и числа  $M$ . Сплошная линия соответствует теоретическому расчету авторов этой работы.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и Ю. П. Райзер, УФН 63, 613 (1957).
2. W. Rauman, W. Shepherd, Proc. Roy. Soc. 186, 293 (1946).
3. Т. В. Баженова и Р. И. Солоухин, VII Int. Symp. Comb. (London) VI-613 (1958).
4. С. Г. Зайцев, Приб. и техн. exper., № 6, (1958).
5. E. Resler, S. Lin, A. Kantrowitz, J. Appl. Phys. 23, 1390 (1952); сб. перев. Механика, № 5 (1953).
6. H. Mark, J. Aeron. Scient. 24, 304 (1957).
7. R. Strehlow, A. Cones, J. Chem. Phys. 28, 983 (1958).
8. R. Christian, F. Jarger, J. Chem. Phys. 23, 2042 (1955).
9. И. Б. Рождественский, сб. Физическая газодинамика, изд. АН СССР, 1959. См. также В. В. Селиванов и И. Я. Шляпникох, ЖФХ, № 3, (1958).
10. G. Kistiakowsky, H. Knight, M. Malin, J. Chem. Phys. 20, 876 (1952).
11. С. С. Семенов, ДАН СССР 114, 841 (1957).
12. J. Toennies, E. Greene, J. Chem. Phys. 23, 1366 (1955).
13. R. Christian, R. Duff, F. Jarger, J. Chem. Phys. 23, 2045 (1955).
14. W. Deal, J. Appl. Phys. 28, 782 (1957).
15. A. Kantrowitz, J. Chem. Phys. 14, 150 (1946).
16. P. Huber, A. Kantrowitz, J. Chem. Phys. 15, 275 (1947).
17. Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ 16, 365 (1946).
18. С. П. Дьяков, ЖЭТФ 6 (12), 728 (1954).
19. W. Griffith, J. Appl. Phys. 21, 1319 (1950).
20. W. Griffith, Phys. Rev. 87, 234 (1952).
21. E. Smiley, E. Winkler, J. Slawsky, J. Chem. Phys. 20, 923 (1952).
22. E. Smiley, E. Winkler, J. Chem. Phys. 22, 2018 (1954).
23. W. Griffith, D. Bricke, V. Blackman, Phys. Rev. 102, 1209 (1956).
24. E. Resler, M. Scheibe, J. Acoust. Soc. Amer. 27, 922 (1955).
25. M. Windsor, N. Davidson, R. Taylor, J. Chem. Phys. 27, 315 (1957).
26. Я. Б. Зельдович и А. С. Компанеев, Теория детонации, изд. АН СССР, 1955.
27. К. И. Шелкин, ДАН СССР 67, № 7 (1945).
28. Я. Б. Зельдович, ДАН СССР 52, № 2 (1946).
29. Б. В. Войцеховский, ДАН СССР 114, № 4 (1957).
30. Р. И. Солоухин, Труды IV конф. ЭНИН АН СССР, М., 1957.
31. Б. В. Войцеховский, Труды МФТИ, сер. физ., М., 1958.
32. J. Fay, J. Chem. Phys. 20, № 6 (1952).
33. Я. Г. Гершаник, Я. Б. Зельдович, А. И. Розловский, ЖФХ 24, 85 (1950).
34. Я. Б. Зельдович, И. Я. Шляпникох, ДАН, СССР 65, 871 (1949).
35. A. Berets, E. Greene, G. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc. 72, № 3 (1950).
36. С. Г. Зайцев и Р. И. Солоухин, ДАН СССР, 122, № 6 (1958).
37. T. Carrington, N. Davidson, J. Phys. Chem. 57, 418 (1953).
38. D. Britton, N. Davidson, G. Schott, Disc. Far. Soc. 17, 58 (1954).
39. S. Bauer, G. Schott, R. Duff, J. Chem. Phys. 28, 1089 (1958).
40. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, Изд. АН СССР, 1947.

41. H. Glick, J. Klein, W. Squire, J. Chem. Phys. 27, 850 (1957).
  42. H. Petschek и др., J. Appl. Phys. 26, 83 (1955).
  43. A. Gaudon, A. Fairbairn, Proc. Roy. Soc. A239, 464 (1957).
  44. Н. Н. Соболев и др., Изв. АН СССР, сер. физ. 22, 730 (1958).
  45. Н. Н. Соболев, Тр. Физ. ин-та АН СССР 7, 159 (1956).
  46. А. Г. Свиридов и Н. Н. Соболев, ЖЭТФ 24, 93 (1953).
  47. И. Ш. Модель, ЖЭТФ 32, 714 (1957).
  48. T. Wentink и др., J. Appl. Phys. 29, 742 (1958).
  49. P. Hammerling и др., J. Appl. Phys. 28, 760 (1957).
  50. L. Lamb, S. Lin, J. Appl. Phys. 28, 754 (1957); сб. перев. Вопросы ракеты. техн. № 3 (1958).
  51. H. Petschek, S. Buron, Annals of Physics. NJ. 1, 270 (1957).
  52. W. Roth, P. Gloersen, J. Chem. Phys. 29, 820 (1958).
-