

К ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ $\text{CO}_2(00v)$
В ПАРАХ ВОДЫ ИЗ ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

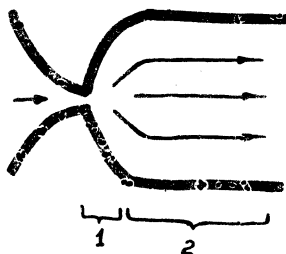
Е. М. Кудрявцев, В. Н. Файзулаев

УДК 539.196

Рассматривается возможность использования сверхзвукового потока колебательно неравновесного газа для исследования релаксационных процессов в молекулярных смесях, в частности, определения скорости дезактивации $\text{CO}_2(00v)$ в парах воды.

В данной работе обсуждается одна из возможностей использования сверхзвукового газодинамического потока с расширением при исследовании колебательной релаксации молекул. Известно, что такое сверхзвуковое течение молекулярного газа неравновесно, в частности, нарушается равновесие по колебательным степеням свободы. Поскольку колебательная неравновесность непосредственно связана с кинетикой релаксационных процессов, то, в принципе, по величинам измеренных колебательных температур в указанном сверхзвуковом потоке можно судить о соответствующих скоростях релаксаций. Ниже мы подробнее остановимся на случае, когда в газодинамическом потоке неравновесность интересующего нас типа колебаний исследуемой молекулы реализуется в квазистационарных условиях. Это, например, имеет место для антисимметричного типа колебаний молекулы $\text{CO}_2(00v)$, в смеси с большим количеством азота и при истечении в сверхзвуковом сопле, вид которого схематически показан на рис. 1. Сопло имеет два характерных участка; первый служит для создания колебательной неравновесности N_2 и $\text{CO}_2(00v)$, второй, с постоянным сечением — для обеспечения квазистационарного режима релаксации $\text{CO}_2(00v)$. Существенно, что колебательная температура, характеризующая заселенность уровней $\text{CO}_2(00v)$, на участке 2 оказывается отличной от газовой именно в квазистационарных условиях. Это

и позволяет предложить метод определения константы скорости дезактивации $\text{CO}_2(\text{OOv})$, например, в парах воды, по измерениям колебательных температур в газовом потоке с расширением. Отметим, что вышесказанное в настоящее время только для узкого интервала температур 300–500°K прямые экспериментальные данные /1/ свидетельствуют об очень высокой эффективности паров воды в дезактивации $\text{CO}_2(\text{OOv})$.



Р и с. I. Схема сопла.

Анализ релаксации $\text{CO}_2(\text{OOv})$ в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ удобно провести с помощью уравнений кинетики (см. /2/), записав их в более наглядной форме

$$d\varepsilon_{\text{N}}/dt = -K_{\text{N}} [\varepsilon_{\text{N}} - \bar{\varepsilon}_{\text{N}}], \quad d\varepsilon_{\text{C}}/dt = -K_{\text{C}} [\varepsilon_{\text{C}} - \bar{\varepsilon}_{\text{C}}]. \quad (I)$$

Здесь нами приняты следующие обозначения:

$\varepsilon_{\text{N}}, \varepsilon_{\text{C}}$ — колебательные энергии $\text{N}_2, \text{CO}_2(\text{OOv})$;

$$\varepsilon_{\text{N,C}} = \frac{\theta_{\text{N,C}}}{[\exp(\theta_{\text{N,C}}/T_{\text{NC}}) - 1]},$$

$T_{\text{N,C}}, \theta_{\text{N,C}}$ — соответственно, колебательные и характеристические температуры $\text{N}_2, \text{CO}_2(\text{OOv})$, причем $\theta_{\text{N}} \approx \theta_{\text{C}}$; $\bar{\varepsilon}_{\text{N}}, \bar{\varepsilon}_{\text{C}}$ играют роль относительно равновесных значений для $\varepsilon_{\text{N}}, \varepsilon_{\text{C}}$ и равны

$$\bar{\varepsilon}_{\text{N}} = P^{\text{C}} [K_{43}\varepsilon_{\text{C}} + x_{\text{N}}K_{45}\bar{\varepsilon}_{\text{N}}]/K_{\text{N}}, \quad (2)$$

$$\bar{\varepsilon}_{\text{C}} = P^{\text{C}} [x_{\text{N}}K_{43}\varepsilon_{\text{N}} + K_{32}\bar{\varepsilon}_{\text{C}}]/K_{\text{C}}, \quad (3)$$

$\bar{\varepsilon}_{\text{N}}, \bar{\varepsilon}_{\text{C}}$ — термодинамически равновесные значения колебательных энер-

для N_2 , $CO_2(OOv)$, т.е. значения $\epsilon_{N,C}$ при $T_{N,C} = T$. Константы скорости K_N , K_C связаны со скоростями резонансного колебательного обмена между $CO_2(OOv)$ и N_2 (K_{43}), дезактивации N_2 в парах воды (K_{45}), и дезактивации $CO_2(OOv)$ при столкновении с молекулами CO_2 , N_2 , H_2O (K_{32}^C , K_{32}^N , K_{32}^H) следующим образом:

$$K_N = P^C [K_{43} + \alpha_N K_{45}], \quad (4)$$

$$K_C = P^C [\alpha_N K_{43} + K_{32}], \quad (5)$$

$$K_{32} = K_{32}^C + \alpha_N K_{32}^N + \alpha_H K_{32}^H. \quad (6)$$

Наконец, $\alpha_N = P^H/P^C$, $\alpha_H = P^H/P^C$, где P^C , P^N , P^H - соответственно парциальные давления CO_2 , N_2 , H_2O в смеси

В случае данного анализа мы ограничились лишь двумя уравнениями кинетики, поскольку, в соответствии с экспериментальными данными, можно считать, что деформационный $CO_2(OvO)$ и симметричный $CO_2(OO)$ типы колебаний находятся в равновесии с поступательными и вращательными степенями свободы, если в смеси содержится достаточное количество паров воды (приблизительно, более 1%).

Быстрое расширение и охлаждение газа на начальном участке сопла (участок I, рис. I) и связанное с этим резкое замедление релаксационных процессов приводит к появлению колебательной неравновесности, в первую очередь, у молекул N_2 , имеющих наименьшую скорость релаксации ($K_N \ll K_C$ при $\alpha_N > 1$), причем неравновесность тем сильнее выражена, чем раньше происходит отрыв колебательной температуры от газовой. Для N_2 , в частности, в предположении $\bar{\epsilon}_N = \bar{\epsilon}_N$ момент отрыва определяется из условия $K_N \sim \bar{K}_N$, где $\bar{K}_N = (1/\bar{\epsilon}_N) |d\bar{\epsilon}_N/dt| = (\theta_N/T^2) |dT/dt|$ - скорость охлаждения колебания N_2 . Что касается $CO_2(OOv)$, то здесь неравновесность может быть вызвана, с одной стороны, уменьшением скорости релаксации $K_C \sim P^C$ в процессе разлета газа, а с другой - установленном квазиравновесии с колебанием N_2 , колебательная температура которого уже успела значительно оторваться от газовой. Последняя причина оказывается определяющей на втором участке сопла, изображенном на рис. I, где газодинамические параметры потока предполага-

ются мало изменяющимися и для релаксации $\text{CO}_2(\text{OOv})$ выполняются квазистационарные условия. Действительно, при $x_N \gg 1$ скорость релаксации $\text{CO}_2(\text{OOv})$, $K_C > x_N K_{43}$, оказывается существенно больше, чем скорость изменения $\bar{\epsilon}_C$, т.е. чем $\bar{K}_C = (1/\bar{\epsilon}_C) |d\bar{\epsilon}_C/dt| \approx x_N \approx K_{43}$, и, следовательно, уже на расстояниях $l > l_C = K_C^{-1}v$, где v - скорость потока, колебательная энергия $\text{CO}_2(\text{OOv})$, ϵ_C , будет близка к своему квазистационарному значению $\bar{\epsilon}_C$ (выражение (3)). Причем значение ϵ_C в силу сохраняющейся колебательной неравновесности в N_2 ($\epsilon_N \neq \bar{\epsilon}_N$ вплоть до расстояния $l \leq l_N = K_N^{-1}v$) будет отличаться от $\bar{\epsilon}_C$, термодинамически равновесного значения колебательной энергии для $\text{CO}_2(\text{OOv})$. Непосредственно из (3) следует выражение для суммарной скорости дезактивации $\text{CO}_2(\text{OOv})$ в исходной смеси

$$K_{32} = K_{43} x_N (\epsilon_N - \epsilon_C) / (\epsilon_C - \bar{\epsilon}_C). \quad (7)$$

Таким образом, измерив для смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-H}_2\text{O}$ колебательные температуры T_N , T_C , можно найти величину K_{32} при газовой температуре T , отвечающей течению на втором участке сопла, зная "опорную" константу K_{43} (действительно, эта константа известна лучше других). Далее, имея в виду, что в выражении (6) скорости K_{32}^C и K_{32}^N также достаточно хорошо известны (см. /3/), нетрудно вычислить с помощью этого выражения и скорость дезактивации $\text{CO}_2(\text{OOv})$ в парах воды K_{32}^H . Отметим, что скорости K_{32}^C и K_{32}^N можно найти, проводя дополнительно аналогичные вышеуказанным измерения, но только в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2$. При этом существенно, что если количество паров H_2O , добавляемых в смесь, невелико и изменением колебательной температуры азота T_N в этих опытах можно пренебречь (скорость дезактивации N_2 в парах воды K_{45} в несколько раз меньше скорости резонансного обмена K_{43}), то отпадает и необходимость в измерении T_N . Это тем более важно, что в отличие от случая с $\text{CO}_2(\text{OOv})$, где можно измерить T_C , например, методом обращения /4,5/, с N_2 ситуация сложнее ввиду отсутствия разрешенных оптических переходов между колебательными уровнями этой молекулы.

В проведенном рассмотрении мы не учитывали диссоциацию газа и ее влияние на кинетику колебательной релаксации и на состав смеси. Для сверхзвуковых потоков с температурами торможения, не

превышающими $\approx 3000^\circ\text{K}$, это вполне допустимо. Однако, при более высоких температурах диссоциацией газа пренебрегать нельзя. Это, очевидно, ограничивает сверху (до $\sim 1500^\circ\text{K}$ в рабочей зоне сопла) температурную область, доступную для исследования колебательной релаксации CO_2 в паре воды предложенным способом. Отметим, наконец, что аналогичный подход может оказаться полезным и при исследовании колебательной релаксации других молекул. Авторы благодарят Н. Н. Соболева за обсуждение работы и критические замечания.

Поступила в редакцию
13 июня 1973 г.

Л и т е р а т у р а

1. D. F. Heller, C. V. Moore. *J. Chem. Phys.*, **52**, 1005 (1970).
2. Е. М. Кудрявцев, В. Н. Файзулаев. Препринт ФИАН, № 68, 1972 г.
3. R. L. Taylor, S. Bitterman. *Rev. Mod. Phys.*, **41**, 26 (1969).
4. E. M. Koudriavtsev. *Grad. Sch. Aerosp. Engng.*, Cornell Univ., Ithaca, N. Y., Prelim. Rep (1968).
5. А. А. Мыкаберидзе, В. Н. Очкин, Н. Н. Соболев. *J.Q.S.R.T.*, **12**, 169 (1972).