

О. П. ШАТАЛОВ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ В ПРОЦЕССЕ
ДИССОЦИАЦИИ КИСЛОРОДА

(Представлено академиком Г. И. Петровым 18 I 1971)

На цилиндрической ударной трубе с внутренним диаметром 50 мм проведены эксперименты с целью определения константы скорости диссоциации молекулярного кислорода при взаимодействии с атомами О и Не. Опыты проводились по методу абсорбционной ультрафиолетовой спектроскопии, подобно описанному ранее (^{1, 2}). Значения констант скорости диссоциации кислорода исследовались в смеси 10% O₂ + 90% Не в диапазоне скоростей ударных волн от 6 до 7,7 км/сек и в смеси 50% O₂ + 50% Ar при скоростях от 4,2 до 5,7 км/сек. При анализе результатов особое внимание было уделено изменению измеряемых констант.

Для получения констант скорости диссоциации концентрация молекул γ₀ и относительная плотность $\bar{\rho} = \rho_2 / \rho_1$ выражаются через температуру газа за фронтом ударной волны в предположении полного возбуждения колебаний ($T_k = T$). Обычное кинетическое уравнение, описывающее диссоциацию молекул с учетом рекомбинации атомов, тогда имеет вид

$$\frac{d\gamma_{O_2}}{dt_{\text{лаб}}} = n^0 \bar{\rho}^2 \left(\frac{kT n^0 \bar{\rho}}{K_p} \gamma_0^2 - \gamma_0 \right) \sum k_d^i \gamma_i. \quad (1)$$

Здесь n^0 — полное начальное число частиц перед фронтом ударной волны в единице объема, K_p — константа равновесия для реакции диссоциации кислорода, k_d^i — константа скорости диссоциации кислорода при столкновении с i -й компонентой смеси, γ_i — массовая концентрация i -й компоненты в смеси. При записи (1) использовано соотношение $k_d / k_r = K_p$, k_r — константа скорости рекомбинации. Анализ константы скорости диссоциации кислорода при столкновении с атомом гелия производился с использованием значений $k_d(O_2-O_2)$ и $k_d(O_2-O)$ из (³).

Значения констант скорости диссоциации $k_d(O_2-He)$, полученные из обработок осциллограмм в течение процесса диссоциации, представлены на рис. 1.

Значения $k_d(O_2-He)$, соответствующие начальным участкам экспериментальных осциллограмм, в диапазоне температур от 5600 до 11000° К хорошо описываются зависимостью типа Аррениуса

$$k_d(O_2-He) = 2,29 \cdot 10^{11} (\pm 35\%) \sqrt{T} \left(\frac{D}{RT} \right)^{1,63 \pm 0,18} \exp \left(- \frac{D}{RT} \right) \frac{\text{см}^2}{\text{моль} \cdot \text{сек}} \quad (2)$$

Из рис. 1 видно, что по мере приближения к равновесию величина k_d начинает увеличиваться и достигает значений иногда в несколько раз больших, чем те, которые описываются соотношением (2).

Эксперименты в смеси 50% O₂ + 50% Ar проводились при начальном давлении исследуемой смеси 1,5–2 мм рт. ст. В этом случае за фронтом волны проходит активный совместный процесс возбуждения колебаний и диссоциации кислорода, который, в основном, заканчивается быстрее, чем позволяет обнаружить разрешающая способность регистрирующего

канала. Осциллограммы, имеющие хорошее пространственное разрешение, соответствуют диссоциации O_2 уже вблизи равновесия, так что содержание O_2 в смеси $O_2 + O + Ar$ при этом не превышает десяти процентов. Температуры, при которых исследуется диссоциация оставшегося кислорода, относительно невелики и соответствуют диапазону от 5000 до 10 000° K. В диссоциации кислорода в данном случае возможны столкновения с тремя партнерами — с атомами O и Ar и с молекулами O_2 . Значения $k_d(O_2 - Ar)$ и $k_d(O_2 - O_2)$ известны (², ⁴). Здесь естественно попытаться исследовать, в первую очередь, константу скорости диссоциации O_2 при столкновении с атомами O, количество которых велико и эффективность которых высока (⁵, ⁶). Полученные результаты представлены на рис. 2, где каждая из кривых соответствует изменению константы $k_d(O_2 - O)$ в течение одного эксперимента. На этом же рисунке представлены значения $k_d(O_2 - O)$, полученные в других работах. Из рис. 2 видно, что по мере падения температуры и приближения к равновесию величина константы скорости диссоциации $k_d(O_2 - O)$ растет вдоль зоны процесса, лишь к его концу приближаясь к значениям, измеренным в других работах.

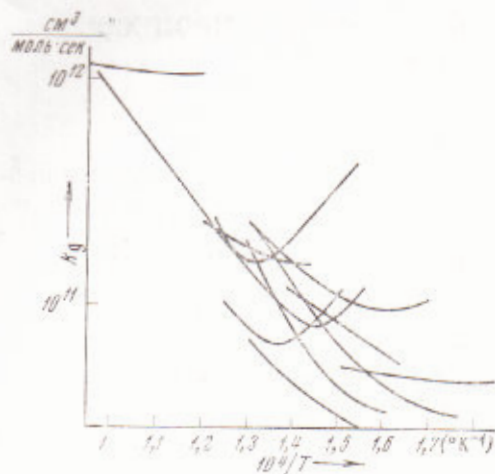


Рис. 1. Изменение значений константы скорости диссоциации $k_d(O_2 - He)$ в процессе диссоциации

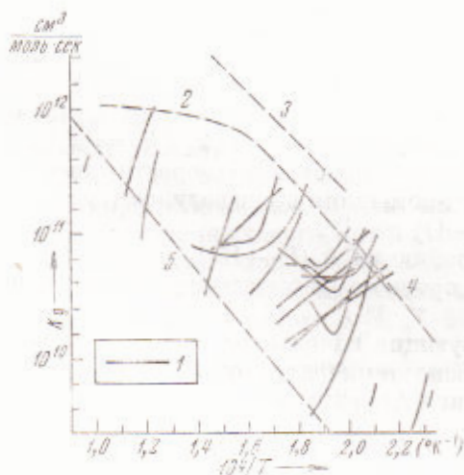


Рис. 2. Значения $k_d(O_2 - O)$. 1 — данные нашей работы; 2 — (²); 3 — (⁵); 4 — (⁶); 5 — $k_d(O_2 - Ar)$ по (⁴)

Поскольку при анализе диссоциации кислорода в смеси с гелием было обнаружено аналогичное отклонение поведения константы скорости от закона Аррениуса в конце зоны диссоциации, то естественно попытаться связать поведение обеих констант с некоторым параметром, характеризующим степень приближения системы к равновесию. Таким параметром может служить отношение рекомбинационного и диссоциационного потоков, т. е. отношение первого и второго слагаемых в правой части уравнения (1):

$$\alpha = \frac{kTn_0\bar{v}}{K_p} \frac{\gamma_O^2}{\gamma_{O_2}} = \frac{\gamma_O^2/\gamma_{O_2}}{(\gamma_O^2/\gamma_{O_2})_{\text{равн}}} \quad (3)$$

На рис. 3 представлена зависимость констант скорости диссоциации кислорода от α в смесях с гелием и с аргонем. Значения k_d отнесены к величине константы в квазистационарной стадии диссоциации k_d^* , когда эти константы зависят от температуры по закону Аррениуса.

В экспериментах в смеси $O_2 + O + Ar$ константы $k_d(O_2 - O)$ практически не имеют участков с аррениусовской зависимостью от температуры,

т. е. квазистационарные значения $k_d^*(O_2-O)$ неизвестны. Измеренные значения $k_d(O_2-O)$, как видно из рис. 2, растут вдоль зоны процесса от величин порядка $k_d(O_2-Ar)$. В связи с этим, в качестве некоторого приближения полагалось $k_d^*(O_2-O) = k_d(O_2-Ar)$.

На рис. 3 различные экспериментальные значения $k_d(O_2-He)$ и $k_d(O_2-O)$, соответствующие широкому интервалу температур (см. рис. 1 и 2), обнаруживают общую закономерность; при $\alpha < 10^{-3}$ константа скорости диссоциации постоянна и равна квазистационарному значению, $k_d = k_d^*$. При $\alpha > 10^{-3}$ константа скорости диссоциации начинает расти

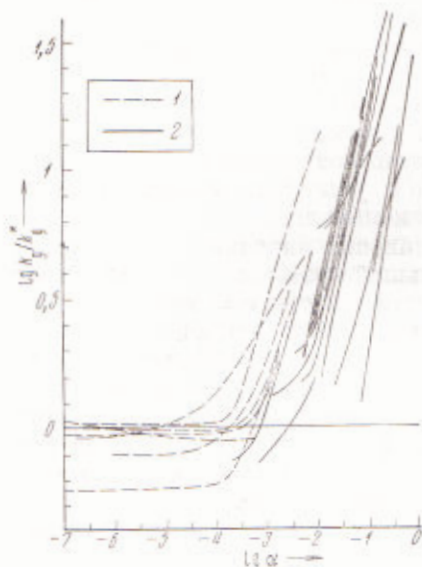


Рис. 3

Рис. 3. Изменение констант скорости диссоциации как функция степени приближения к равновесию (см. (3)) 1 — $k_d(O_2-He)$; 2 — $k_d(O_2-O)$

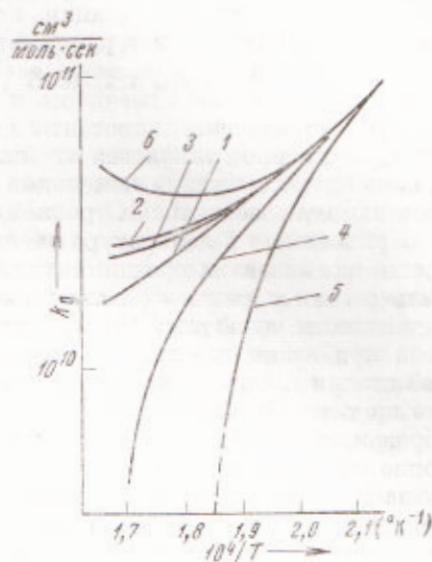


Рис. 4

Рис. 4. Влияние $k_d^* = C k_d(O_2-Ar)$ на $k_d(O_2-O)$. Значения $k_d(O_2-Ar)$ взяты из (4);

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|-----|------|---|----|--------------------------------|
| C | 1 | 0.1 | 0.33 | 3 | 10 | $k_d(O_2-O) = k_d(O_2-Ar) = 0$ |

с ростом рекомбинационного потока. Из рис. 3 нетрудно видеть, почему в экспериментах, проведенных в смеси с аргоном, отсутствуют участки значений k_d , соответствующие зависимости от температуры аррениусовского типа: эта зависимость обнаруживается при $\alpha < 10^{-3}$, а значения $k_d(O_2-O)$ были получены при $\alpha > 10^{-2}$. Отметим, что при $\alpha = 10^{-3}$ концентрация атомов O по отношению к равновесной $\gamma_0 / \gamma_{0, равн} = 0,7$.

При вычислении $k_d(O_2-O)$ константы скорости двух других реакций, участвующих в диссоциации, считались известными и были взяты из литературы (3, 4). Однако, поскольку было обнаружено, что по мере приближения к равновесию значения константы $k_d(O_2-O)$ начинают возрастать, нет никаких оснований считать, что величины $k_d(O_2-O_2)$ и $k_d(O_2-Ar)$ не будут вести себя подобным же образом. Поэтому следует проверить, каким образом вариация значений $k_d(O_2-O_2)$ и $k_d(O_2-Ar)$ может сказаться на полученных результатах. На рис. 4 представлено влияние изменения константы $k_d(O_2-Ar)$ в 0,1; 0,3; 3 и 10 раз на величину измеренной константы $k_d(O_2-O)$. Аналогичным образом влияет на результаты изменение $k_d(O_2-O_2)$. Видно, что вариация указанных параметров качественно не меняет полученных результатов. В качестве предельного случая на рис. 4, 6 показаны значения $k_d(O_2-O)$, полученные

при $k_d(\text{O}_2-\text{O}_2) = k_d(\text{O}_2-\text{Ar}) = 0$. Видно, что и в этом случае при приближении к равновесию величина $k_d(\text{O}_2-\text{O})$ возрастает. Изменение в несколько раз отношения k_d/k_r по сравнению с отношением $k_d/k_r = K_p$ также не меняет качественно характера поведения $k_d(\text{O}_2-\text{O})$ и $k_d(\text{O}_2-\text{He})$.

Непостоянство констант скорости диссоциации кислорода в течение диссоциационного процесса уже отмечалось ранее. Рей (⁴) указывает, что к концу неравновесной зоны значения $k_d(\text{O}_2-\text{Ar})$ увеличиваются, однако он связывает это с повышенной эффективностью атомов O, что учитывается в данной работе. Байрон (⁵) также отмечает, что значения констант скорости диссоциации, получаемые по начальным участкам экспериментальных кривых, систематически меньше, чем осредненные значения, полученные из анализа всей кривой. Возрастание k_d при приближении к равновесию отмечалось и в расчетах (⁷). Е. Е. Никитин (⁸) указывает, что значения константы скорости диссоциации в равновесии могут существенно отличаться от значений этой константы в неравновесной стадии процесса; такое изменение связано с увеличением числа молекул на верхних колебательных уровнях из-за рекомбинации.

Приводимые в литературе экспериментальные значения констант скоростей химических реакций имеют большой разброс, который может быть связан с различной степенью близости результатов к равновесию. В частности, известные значения константы скорости диссоциации кислорода при взаимодействии с атомами O (^{3, 5, 6}) могут соответствовать такой стадии процесса, когда концентрация атомов кислорода столь велика, что их рекомбинация приводит к повышению значений $k_d(\text{O}_2-\text{O})$. Таким образом, применение уравнения (1) во всей области неравновесной диссоциации приводит к тому, что получаемая из опыта константа скорости k_d не является однозначной функцией температуры, но зависит и от степени отклонения от равновесия, что указывает на неточность (1) вблизи равновесия. Это делает необходимым либо пересмотр (1) и вывод более точного кинетического уравнения, либо поиск поправок к величинам k_d .

Автор благодарит С. А. Лосева за обсуждение работы и ценные советы.

Научно-исследовательский институт механики
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 I 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. А. Лосев, О. П. Шаталов, М. С. Яловик, Журнал прикл. спектроскоп., 10, 229 (1969). ² С. А. Лосев, О. П. Шаталов, Хим. высоких энергий, 4, № 3, 263 (1970). ³ С. А. Лосев, О. П. Шаталов, ДАН, 185, № 2, 293 (1969). ⁴ K. L. Wray, J. Chem. Phys., 37, 1254 (1962). ⁵ M. Samas, A. Vaughan, J. Chem. Phys., 34, 460 (1961). ⁶ S. R. Vugon, J. Chem. Phys., 30, 1380 (1959). ⁷ Б. В. Куксенко, С. А. Лосев, Теоретич. и эксп. хим., 5, 475 (1969). ⁸ Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», 1964.