

УТОЧНЕННЫЕ ДАННЫЕ О СКОРОСТИ ДИССОЦИАЦИИ O₂, ИЗМЕРЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ О-АРАС ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ*

Н. С. Быстров, А. В. Емельянов, А. В. Еремин, П. И. Яценко

Объединенный институт высоких температур РАН

Аннотация: Образование атомарного кислорода в высокотемпературных газовых потоках влияет как на термодинамическое состояние газа, так и на кинетику протекающих химических процессов. При гиперзвуковых и космических полетах до сих пор существует значительный недостаток понимания явлений обтекания высокоскоростных аппаратов. Одной из основных реакций, протекающих в зоне головной ударной волны, является диссоциация молекулярного кислорода на атомы О. Экспериментальные исследования кинетики диссоциации O₂ проводились различными методами, однако константы скорости диссоциации O₂ в современных механизмах горения все же различаются на порядки, поэтому уточнение этих величин является весьма актуальной задачей. В данной работе проведены прецизионные измерения константы скорости диссоциации кислорода, выполненные методом АРАС (атомно-резонансной абсорбционной спектроскопии) в диапазоне температур 2600–5000 К за отраженными ударными волнами, что позволило заметно уточнить предыдущие данные. Получено наилучшее выражение константы скорости диссоциации кислорода для имеющихся экспериментальных данных $k = 1,34 \pm 0,4 \cdot 10^{14} \exp(-(53620 \pm \pm 2620)/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

Ключевые слова: ударная труба; атомно-резонансная абсорбционная спектроскопия; молекулярный кислород; константа скорости диссоциации

DOI: 10.30826/CE23160102

EDN: RIRHHL

Литература

1. *Gimelshein F., Wysong I. J.* Validation of high-temperature air reaction and relaxation models using emission data // *J. Thermophys. Heat Transfer*, 2019. Vol. 33. P. 606–616. doi: 10.2514/1.T5555.
2. *Candler G. V.* Rate effects in hypersonic flows // *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 2019. Vol. 51. P. 379–402. doi: 10.1146/annurev-fluid-010518-040258.
3. *Watt W. S., Myerson A. L.* Atom formation rates behind shock waves in oxygen // *J. Chem. Phys.*, 1969. Vol. 51. P. 1638–1643. doi: 10.1063/1.1672225.
4. *Jerig L., Thielen K., Roth P.* High-temperature dissociation of oxygen diluted in argon or nitrogen // *AlAA J.*, 1991. Vol. 29. P. 1136–1139. doi:10.2514/3.10714.
5. *Generalov N. A., Losev S. A.* Vibrational, excitation, and decomposition of molecular oxygen and carbon dioxide behind shock waves // *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 1966. Vol. 6. P. 101–125. doi: 10.1016/0022-4073(66)90066-5.
6. *Naudet V., Abid S., Paillard C. E.* A high temperature chemical kinetic study of the O₂ dissociation and the O atoms recombination by ARAS // *J. Chim. Phys.*, 1999. Vol. 96. P. 1123–1145. doi: 10.1051/jcp:1999203.
7. *Thielen K., Roth P.* Stollwellenuntersuchungen zum Start der Reaktion CO + O₂ // *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, 1983. Vol. 87. P. 920–925. doi: 10.1002/bbpc.19830871017.
8. *Breshears W. D., Bird P. F.* Density gradient measurements of O₂ dissociation in shock waves // *J. Chem. Phys.*, 1971. Vol. 55. P. 4017–4026. doi: 10.1063/1.1676695.
9. *Camac M., Vaughan A.* O₂ dissociation rates in O₂–Ar mixtures // *J. Chem. Phys.*, 1961. Vol. 34. P. 460–470. doi: 10.1063/1.4757209.
10. *Schexnayder C. J., Jr., Evans J. S.* Measurements of the dissociation rate of molecular oxygen. NASA TR-R-108, 1961. 18 p.
11. *Wray K. L.* Shock-tube study of the coupling of the O₂–Ar rates of dissociation and vibrational relaxation // *J. Chem. Phys.*, 1962. Vol. 37. P. 1254–1263. doi: 10.1063/1.1733273.
12. *Ibragimova L. B., Sergievskaya A. L., Shatalov O. P.* Dissociation rate constants for oxygen at temperatures up to 11 000 K // *Fluid Dyn.*, 2013. Vol. 48. No. 4. P. 550–555. doi: 10.1134/S0015462813040145.
13. *Owen G., Davidson D. F., Hanson R. K.* Measurements of oxygen dissociation using laser absorption // *J. Thermophys. Heat Tr.*, 2016. Vol. 30. No. 2. P. 274–278. doi: 10.2514/1.T4506.
14. *Streicher J. W., Krish A., Hanson R. K., Hanquist K. M., Chaudhry R. S., Boyd I. D.* Shock-tube measurements of coupled vibration–dissociation time-histories and rate parameters in oxygen and argon mixtures from 5000 K to 10 000 K // *Phys. Fluids*, 2020. Vol. 32. P. 076103. doi: 10.1063/5.0012426.
15. *Baulch D. L., Drysdale D. D., Duxbury J., Grant S. J.* HO₂ + M → O + O + M // *Evaluated kinetic data for high temperature reactions: Homogeneous gas phase reactions of the O₂–O₃ system, the CO–O₂–H₂ system, and of sulphur-containing species.* — Butterworths, 1976. Vol. 3. P. 11–32.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Немецкого научно-исследовательского общества (DFG) (грант DFG-RFBR SCHU 1369/24-2). Статья основана на докладе, представленном на 10-м Международном симпозиуме по неравновесным процессам, плазме, горению и атмосферным явлениям (NEPCAP), прошедшем в Сочи (Россия) в период с 3 по 7 октября 2022 г.

16. Дракон А. В., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Исследование диссоциации трифторметана в широком диапазоне температур и давлений с использованием метода молекулярно-резонансной абсорбционной спектроскопии // ТВТ, 2017. Т. 55. Вып. 2. С. 247–254.
17. Bystrov N. S., Emelianov A. V., Eremin A. V., Yatsenko P. I. Direct measurements of rate coefficients for thermal decomposition of CF_3I using shock-tube ARAS technique // J. Phys. D Appl. Phys., 2018. Vol. 51. No. 18. P. 184004. doi: 10.1088/1361-6463/aab8e5.
18. Bystrov N., Emelianov A., Eremin A., Loukhovitski B., Sharipov A., Yatsenko P. Experimental study of high temperature oxidation of dimethyl ether, *n*-butanol and methane // Combust. Flame, 2020. Vol. 218. P. 121–133. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.04.003.
19. Bystrov N., Capriolo G., Emelianov A., Eremin A., Yatsenko P., Konnov A. High-temperature oxidation of propanol isomers in the mixtures with N_2O at high Ar dilution conditions // Fuel, 2021. Vol. 287. No. 3. P. 119499. 11 p. doi: 10.1016/j.fuel.2020.119499.
20. Alekseev V. A., Bystrov N., Emelianov A., Eremin A., Yatsenko P., Konnov A. A. High-temperature oxidation of acetylene by N_2O at high Ar dilution conditions and in laminar premixed $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ flames // Combust. Flame, 2022. Vol. 238. No. 4. P. 111924. doi: 10.1016/j.combustflame.2021.111924.
21. Glarborg P., Miller J. A., Ruscic B., Klippenstein S. J. Modeling nitrogen chemistry in combustion // Prog. Energ. Combust., 2018. Vol. 67. P. 31–68. doi: 10.1016/j.peccs.2018.01.002.
22. Быстров Н. С., Емельянов А. В., Еремин А. В., Яценко П. И. Экспериментальное исследование реакции *n*-бутанола с кислородом за ударными волнами АРАС методом // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2019. Т. 20. Вып. 1. 15 с.
23. Mulvihill C. R., Alturaiji S. A., Petersen E. L. A shock-tube study of the $\text{N}_2\text{O} + \text{M} = \text{N}_2 + \text{O} + \text{M}$ ($\text{M} = \text{Ar}$) rate constant using N_2O laser absorption near $4.6 \mu\text{m}$ // Combust. Flame, 2021. Vol. 224. P. 6–13. doi: 10.1016/j.combustflame.2020.10.040.

Поступила в редакцию 21.04.2022