

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 534.28+539.196

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ CO — Ar В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 300—1040 К

С. А. Кожухов, В. Ф. Яковлев

В данном сообщении приводятся значения чисел столкновений, необходимых для дезактивации вращательной энергии молекул окиси углерода в атмосфере аргона, полученные в предположении одного времени релаксации на основе результатов измерений поглощения ультразвука в смесях CO—Ar. Коэффициент поглощения измерялся в зависимости от отношения ν/p , где ν — частота ультразвука ($\nu=1,47$ МГц), p — давление в области изменения ν/p 1–10 МГц/атм. В указанной области приведенных частот вклад в поглощение, обусловленный колебательной степенью свободы CO и оцененный по результатам измерений [1], составляет менее 0,1% от вклада, обусловленного вращением.

В исследуемой области значений приведенных частот наблюдалась линейная зависимость коэффициента поглощения ультразвука $\mu_{\text{эксп}}$ от ν/p для всех смесей во всем интервале температур $300 \text{ К} \approx T \leq 1040 \text{ К}$. Поглощение, обусловленное явлениями переноса и характеризуемое коэффициентом μ_{Σ} , также является линейной функцией ν/p в области приведенных частот ≈ 50 МГц/атм:

$$\mu_{\Sigma} = 2\pi^2(\nu/p) \left\{ \frac{1}{\gamma} \left[(\gamma-1) \frac{\lambda}{C_p} + \frac{4}{3} \eta \right] + \frac{P_0 D_{12}^0 M (1-x) x}{RT} \left[\frac{M_2 - M_1}{M_{12}} + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{K_T}{(1-x)x} \right]^2 \right\},$$

где γ — отношение теплоемкостей C_p/C_v , λ , η , D_{12}^0 , K_T — соответственно коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии, термодиффузии (индекс 0 указывает, что используемые величины отнесены к давлению 1 атм), M — молекулярный вес, x — мольная концентрация легкой компоненты, R — газовая постоянная.

Результаты исследования процесса релаксации вращательной энергии в смесях CO — Ar при $T = 382$ и 1040 К

$T, \text{ К}$	x	$\mu_{\text{эксп}}^* \cdot 10^{-3}$	$\mu_{\Sigma}^* \cdot 10^{-3}$	$\mu_r^* \cdot 10^{-3}$	$(\nu/p)_{r, \text{ атм}} \frac{\text{МГц}}{\text{атм}}$	$\tau_{\text{эм}}^0, \text{ пс}$
382	1,00	6,86	5,54	1,32	414	0,59
	0,93	7,23	5,79	1,44	361	0,66
	0,88	7,38	5,91	1,47	343	0,68
	0,85	7,40	6,01	1,39	353	0,65
	0,81	7,53	6,11	1,42	334	0,68
	0,74	7,76	6,28	1,47	304	0,73
1040	1,00	16,3	11,3	5,0	109	2,2
	0,93	16,9	11,8	5,2	100	2,4
	0,88	17,3	12,1	5,2	96	2,4
	0,85	18,9	12,2	6,7	74	3,1
	0,81	18,5	12,5	6,0	79	2,9
	0,74	19,0	12,9	6,1	73	3,0

* Величины коэффициентов поглощения μ приведены для значения $\nu/p=1,0$ МГц/атм ($\mu = \mu^* \nu/p$).

Таким образом, для определения на основе выполненных в данной работе измерений приведенной частоты $(\nu/p)_r$, соответствующей максимальному значению вращательной составляющей поглощения μ_r^{\max} , можно воспользоваться линейным приближением выражения для коэффициента «релаксационного» поглощения $\mu_r = \mu_{\text{экс}} - \mu_{\text{э}} = 2\mu_r^{\max} (\nu/p)_r^{-1} (\nu/p)$.

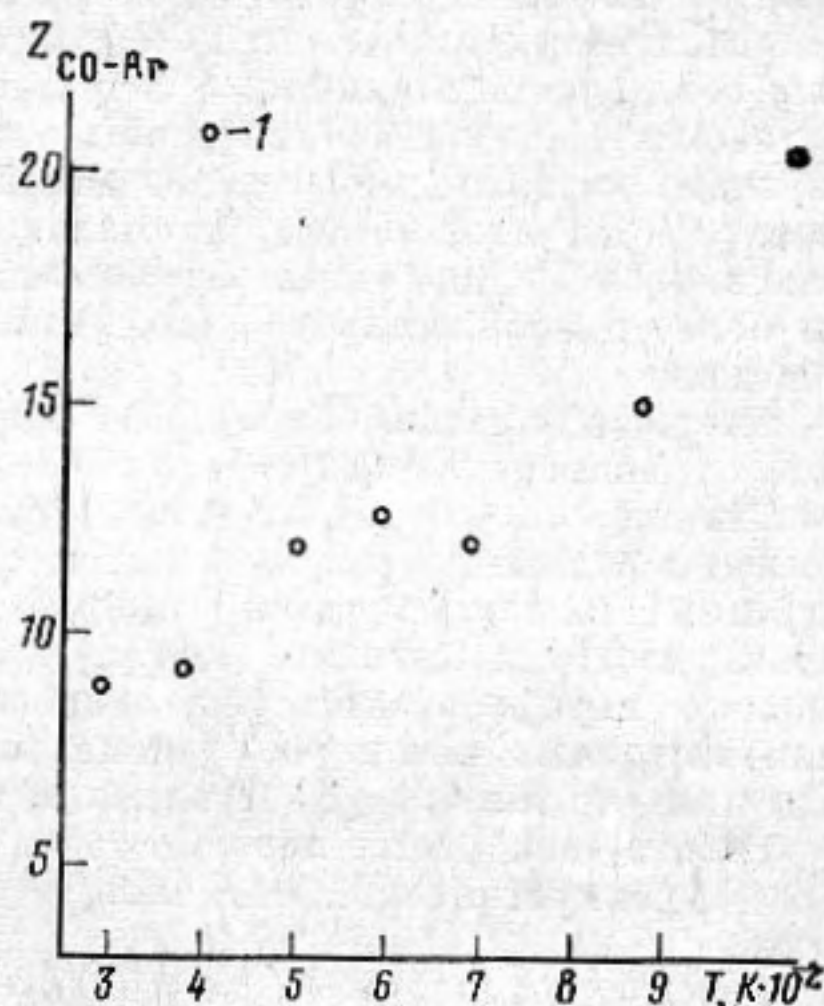
Не останавливаясь на методике обработки эксперимента, которая была изложена ранее в работе [2], приведем результаты для двух характерных температур: $T = 382$ К и $T = 1040$ К (таблица).

В области температур 300–1040 К подтверждается гипотеза Мэсона и Мончика [3] о линейной зависимости изометрической частоты релаксации смеси $1/\tau_{\text{см}}^0$ от концентрации. Это позволяет рассчитать время релаксации вращательной энергии молекулы СО в среде Аг ($\tau_{\text{СО-Аг}}$) и соответствующее ему вращательное число столкновений $Z_{\text{СО-Аг}} = \tau_{\text{СО-Аг}}/\tau_c$ (τ_c — время между столкновениями молекул СО в среде Аг) из выражения

$$\frac{1}{\tau_{\text{см}}^0} = \frac{x}{\tau_{\text{СО-СО}}} + \frac{1-x}{\tau_{\text{СО-Аг}}}$$

для каждой изотермической серии измерений. Результаты расчета вращательного числа столкновений по результатам выполненных в данной работе экспериментов приведены на фигуре.

Расчет составляющих поглощения, обусловленного явлениями переноса, был выполнен на основе выражений (2.22), (2.40), (2.44), (2.50) для коэффициентов переноса, предложенных в монографии [4], с использованием значений коэффициента теплопроводности окиси углерода, заимствованных из справочника [5]. Параметры потенциала Леннард-Джонса были взяты из работы [6]. Экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности и вязкости для смесей СО–Аг в литературе отсутствуют, однако оценки, проведенные по методу работы [7], позволяют ожидать, что погрешность в расчете вязкости не превосходит 1,5%, теплопроводности 4%. Вкладом в поглощение за счет термодиффузии можно пренебречь [6]. Таким образом, итоговая погрешность в определении Z в данной работе не превосходила 25%. Литературные данные о вращательной релаксации в системе СО–Аг отсутствуют.



Температурная зависимость вращательных чисел столкновений $Z_{\text{СО-Аг}}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Henderson M. S. Vibrational relaxation in nitrogen and other gases.— JASA, 1962, 34, 2, 349–350.
2. Кожухов С. А., Яковлев В. Ф. Релаксация вращательной энергии в смесях N_2 –Аг в области температур 300–1050 К. Акуст. ж., 1977, 23, 5, 819–821.
3. Monchick L., Mason E. A., Pereira A. N. G. Heat conductivity of polyatomic and polar gases and gas mixtures.— J. Chem. Phys., 1972, 42, 2, 3241–3256.
4. Гиришфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., ИЛ, 1961.
5. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., Физматгиз, 1963.
6. Sial P., Varua A. K. Thermal diffusion in binary gas mixtures N_2 – CO_2 , Ar – CO and Ar – NO .— Molec. Phys., 1976, 32, 3.
7. Шашков А. Г., Абраменко Т. Н. К вопросу об исследовании зависимости коэффициентов переноса газовых смесей от концентрации компонент. Тр. Ин-та тепло-массообмена АН БССР, 1972, 7, 108–118.

Московский областной педагогический институт им. Н. К. Крупской

Поступила 31 октября 1979 г.