

Ю. Н. РЯБИНИН, А. М. МАРКЕВИЧ и И. И. ТАММ

**ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСИ АЗОТА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ
СЖАТИИ ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 XII 1953)

Реакция образования окиси азота из элементов давно привлекает внимание исследователей. В литературе высказывались соображения как о термическом характере процесса, при котором выход окиси азота определяется исключительно величиной максимальной температуры, при которой протекает реакция, так и об индуцированном окислении азота, при котором процесс образования окиси азота связывался с химическими процессами, происходящими при горении. Представления о нетермическом, а индуцированном характере процесса вызвали надежды на возможность получения очень больших выходов окиси азота.

Советские ученые провели широкое систематическое исследование реакции образования окиси азота. В работах Н. Н. Семенова, Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова, Д. А. Франк-Каменецкого⁽¹⁾ было изучено образование окиси азота при различных условиях. В результате этих работ было установлено, что выход окиси азота должен определяться не только кинетикой процесса, но в значительной степени и скоростью охлаждения продуктов реакции — закалкой смеси.

Задачей настоящей работы являлось изучение образования окиси азота из воздушных смесей в условиях быстрого адиабатического сжатия и расширения, которые обеспечивали высокую скорость охлаждения продуктов реакции⁽²⁾, существенно большую применявшейся другими авторами. Для проведения работы использовалась сконструированная одним из авторов данной статьи специальная адиабатическая установка⁽³⁾. В этой установке сжатие газа осуществлялось за очень короткое время, так что практически отсутствовал теплообмен газа со стенками установки, которые за время сжатия оставались холодными. Поэтому процесс можно было считать адиабатическим. Сжатие газа происходило при движении поршня внутри ствола, один из концов которого был герметически закрыт. Приведение поршня в движение осуществлялось сжатым воздухом или азотом. Данная установка позволяла получать очень быстрые сжатия газа до давлений порядка 10 000 кг/см². Установка была снабжена устройствами, позволяющими производить измерения объема сжимаемого газа и его давления в момент максимального сжатия. Установка работала в однократном режиме. В таких условиях поршень совершил один цикл полета вперед (сжатие) и назад (расширение) и останавливался в исходном положении. Определение времени и режима цикла осуществлялось пьезокварцевым манометром и регистрировалось при помощи шлейфового осциллографа.

Продолжительность как всего цикла, так и его отдельных элементов определялась массой поршня и исходным давлением сжатого воздуха.

Таким образом, путем подбора поршней различной массы возможно было получать различные времена сжатия и расширения, что весьма су-

щественно для кинетики процесса. Мы располагали набором поршней с различными массами, наибольший поршень весил 375 г и наименьший 141 г. Применение более легкого поршня позволяло сократить продолжительность цикла примерно в 1,5 раза по сравнению с тяжелым. При адиабатическом сжатии газа одновременно с повышением давления происходит повышение его температуры. При этом при равном сжатии у одноатомных газов температура получается значительно большей, чем у двухатомных, вследствие большей теплоемкости последних.

В настоящей работе изучалось образование окиси азота при сжатии воздуха и смеси воздуха с аргоном 1 : 1. Аргон примешивался к воздуху для повышения температуры при сжатии.

Анализ подвергнутых адиабатическому сжатию газов на содержание окиси азота производился путем окисления окиси азота до азотной кислоты. Для анализа отбирался весь подвергавшийся сжатию газ (около 140—160 мл). Отбор газа производился в эвакуированную литровую стеклянную колбу, на дно которой предварительно заливалось 25 см³ 1% раствора перекиси водорода. В опытах с воздухом вместо 1% раствора перекиси водорода применялась дистиллированная вода. Это замедляло процесс окисления, но не сказывалось на точности анализа. Отбор пробы производился непосредственно после опыта с таким расчетом, что время нахождения газа в стволе после сжатия составляло не более 1—2 сек. После отбора пробы колба заполнялась воздухом до атмосферного давления и герметически закупоривалась. По истечении суток образовавшаяся азотная кислота оттитровывалась 0,01 *N* щелочью. Вычисленный отсюда выход окиси азота (см. табл. 1) выражен в процентах от общего количества газа в момент максимального сжатия. Учет потерь газа при сжатии вносился на основании специально поставленных измерений.

Таблица 1

Выход окиси азота при адиабатическом сжатии воздуха и смеси воздух—аргон 1 : 1

Степень сжатия	Макс. давление сжатия в кг/см ²	Окись азота в %	Степень сжатия	Макс. давление сжатия в кг/см ²	Окись азота в %	Степень сжатия	Макс. давление сжатия в кг/см ²	Окись азота в %
Опыты с воздухом (масса поршня 187 г)								
330	3000	0,00	515	6500	0,32	760	8300	0,95
435	5300	0,04	620	7000	0,43	720	8900	0,95
470	5500	0,07	710	7700	0,67	690	8900	1,01
530	6000	0,20	620	7500	0,72	720	8300	1,02
Опыты со смесью воздух—аргон (масса поршня 375 г)								
108	600	0,00	179	1100	0,21	348	4250	1,38
130	850	0,01	201	1500	0,48	377	5000	1,43
142	930	0,01	208	1650	0,53	570	7300	1,50
146	1000	0,03	232	1700	0,77	500	6500	1,53
157	1050	0,06	260	2350	1,06	625	7100	1,57
165	1100	0,11	272	2800	1,13	625	7400	1,57
171	1250	0,18	305	3200	1,26	—	—	—
Опыты со смесью воздух—аргон 1 : 1 (масса поршня 141,5 г)								
130	900	0,03	195	1900	0,64	260	2800	1,32
145	1100	0,06	205	2070	0,82	284	3400	1,45
152	1200	0,11	223	2400	1,04	282	3500	1,47
160	1280	0,22	223	2400	1,07	298	3600	1,51
179	1570	0,39	240	2800	1,20	292	3900	1,57
195	1900	0,59	240	2500	1,24	—	—	—

Выход окиси азота в зависимости от максимального давления сжатия представлен на рис. 1, где по оси ординат нанесено содержание окиси азота в процентах и по оси абсцисс — максимальное давление сжатия.

В этих опытах было установлено, что при адиабатическом сжатии воздуха окись азота образуется при достижении давления 5000 кг/см^2 *. В смеси воздух — аргон 1 : 1 образование окиси азота начинается при давлении сжатия около 1000 кг/см^2 . Дальнейшее увеличение давления приводило в обоих случаях к увеличению выхода окиси азота.

Данные эксперименты совершенно однозначно доказывают термическую природу реакции образования окиси азота из элементов. Действительно, о каком индуцированном характере можно говорить, если эта реакция протекает в смеси, состоящей только из азота и кислорода, находящихся при очень высокой температуре в сосуде с холодными стенками.

Из рассмотрения кривой, полученной при сжатии воздуха, видно, что выход окиси азота при увеличении максимального давления сжатия от 5000 до 9000 кг/см^2 непрерывно возрастает и достигает 1% . В этой области увеличение температуры ведет к увеличению выхода окиси азота.

Добавка аргона к воздуху 1 : 1 приводит к значительному повышению температуры при равных давлениях сжатия. В этих смесях окись азота начинает образовываться уже при значительно меньших давлениях, причем оказалось, что кривые имеют перегиб, после которого выход окиси азота начинает приближаться к насыщению. В опытах с тяжелым поршнем (375 г) перегиб наступает при давлении около 1700 кг/см^2 , и при 7400 кг/см^2 выход достигает $1,57\%$. Уменьшение массы поршня приводит к сокращению времени сжатия и позволяет достичь равных значений выхода окиси азота в области насыщения при меньших давлениях сжатия. Выход окиси азота составлял $1,57\%$ при давлении 3900 кг/см^2 , а перегиб кривой наступал при давлении 2500 кг/см^2 .

Из этих опытов следует, что скорость охлаждения продуктов реакции — закалка смеси — оказывает весьма существенное влияние на выход окиси азота.

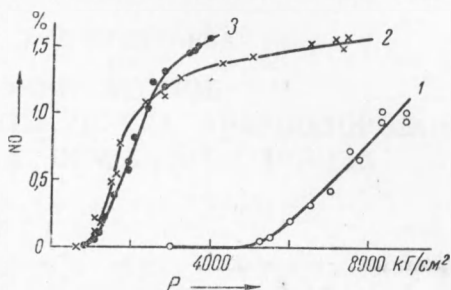


Рис. 1. Зависимость выхода окиси азота от максимального давления сжатия. 1 — сжатие воздуха, масса поршня 187 г ; 2 — сжатие смеси воздух — аргон 1 : 1, масса поршня 375 г ; 3 — сжатие смеси воздух — аргон 1 : 1, масса поршня $141,5 \text{ г}$

Поступило
8 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, 1947. ² Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм, ДАН, **94**, № 6 (1953). ³ Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, **23**, 4, 461 (1952). ⁴ Ю. Б. Харитон, Н. М. Рейнов, В. Г. Клязер, Научно-исследовательские работы химических институтов и лабораторий Академии наук СССР за 1940 г., Сборн. рефератов, 1941, стр. 121.

* Впервые окислы азота при адиабатическом сжатии воздуха были получены Ю. Б. Харитоновым, Н. М. Рейновым, В. Г. Клязером (⁴).