

зультатов расчета, выполняемого с различным числом точек стыковки (t). Объем машинной памяти ЭВМ М-220 таков, что число точек стыковки не может превышать пяти. Кроме того, системы уравнений типа (4), которые приходится решать, становятся плохо обусловленными [6] и тем хуже, чем больше число точек стыковки. Это требует большой точности вычислений при расчетах распределений (но не частот). При $t=4$ и 5 вычислительные погрешности при расчете распределений еще незначительны.

Проведены расчеты обеих форм колебаний для полостей с различными поглотителями. Наибольшее влияние числа точек стыковки обнаружилось при расчетах второй формы колебаний в полости с поглотителем I , обеспечивающим наибольший логарифмический декремент. Результаты расчетов распределений амплитуд давлений $|\dot{P}|$ и осевых скоростей $|\dot{v}_x|$, а также разности фаз $\Phi = \arg \dot{P} - \arg \dot{v}_x$ у цилиндрической стенки полости для $t=2, 3, 4, 5$ приведены на рис. 5. Относительная длина и местоположение поглотителя принимались следующими: $\epsilon_{22} = 0,2$; $\epsilon_3 = 0,6$. Распределения амплитуд давления изменяются незначительно. Распределения амплитуд осевой скорости и разности фаз при $t=2$ и 3 несколько отличаются друг от друга (рис. 5, б, в, кривые 1 и 2) в особенности на участке полости с поглотителем. При $t \geq 3$ это отличие незначительно (рис. 5, б, в, кривые 3, 4).

Автор признателен В. Е. Дорошенко и В. П. Эпштейну за обсуждение результатов и помощь при постановке задачи.

Поступила в редакцию
26/X 1976,
после доработки — 13/XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. М. Морз, Г. Фешбах. Методы теоретической физики. Т. I и II. М., ИЛ, 1960.
2. А. Н. Руденко, И. С. Шлыкова, В. Л. Эпштейн. Акустический журнал, 1974, XX, 4.
3. А. Н. Руденко. Акустический журнал, 1974, XX, 6.
4. A. W. Blackman. ARS J., 1960, 30, 11.
5. U. Ingard, H. Ising. JASA, 1967, 42, 1.
6. Дж. Форсайт, К. Молер. Численное решение систем линейных алгебраических уравнений. М., «Мир», 1969.

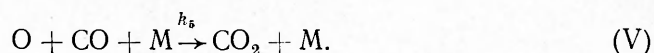
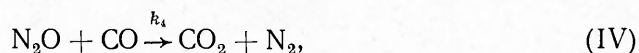
НЕРАВНОВЕСНАЯ РЕАКЦИЯ МЕЖДУ N₂O И CO В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

И. С. Заслонко, Е. В. Мозжухин, Ю. К. Мукосеев, В. Н. Смирнов

(Москва)

Неравновесные особенности реакций распада подробно изучены на примере HN₃, NO и других молекул [1—3]. Значительно большей сложностью отличаются процессы, протекающие в двухкомпонентных системах. Изучение неравновесных энергетических распределений в таких реакциях представляет сложную задачу. Для такого исследования наиболее удобна реакция N₂O с CO. Кинетика ее в равновесных условиях

в области $T=1400-2000$ К относительно проста и описывается следующими элементарными стадиями [4, 5]:



Индукционный период этой реакции подробно изучался в ударных волнах в работах [6, 7]. Измерения константы скорости обменной стадии реакции (IV), проведенные в [4, 5], крайне противоречивы как по абсолютному значению, так и по энергии активации. С нашей точки зрения реакция в этой смеси газов при $T=1600-1800$ К протекает в условиях сверхравновесного колебательного возбуждения молекул. Измерения колебательной температуры и наблюдаемой скорости расходования N_2O в широком интервале температур и концентраций исходных реагентов, сделанные в [8], позволяют считать, что обменная стадия реакции (IV) очень чувствительна к величине колебательной энергии исходных реагентов. Кроме этого, в [9] получены непосредственные доказательства того, что активационный барьер обменной реакции (IV) преодолевается за счет колебательной энергии осцилляторов $\text{N}_2\text{O}(\nu_3)-\text{CO}$, связанных между собой квазирезонансным V-V-обменом.

В настоящей работе продолжено исследование реакции N_2O с CO . Спектроскопическими методами измерен выход продуктов реакции NO и CO_2 , а также электронное возбуждение атомов щелочных металлов, присутствующих в системе в виде небольших добавок.

Эксперимент

Измерение концентрации NO осуществлялось по поглощению света на длине волны ионной линии $\text{Cd II } \lambda=2144,4 \text{ \AA}$, которая совпадает с электронно-колебательно-вращательным переходом γ -системы полос молекулы NO . В качестве источника света использовалась безэлектродная лампа типа ВСБ-2 с кадмиевым наполнителем. Для монохроматизации света применялся двойной монохроматор ДМР-4. Коэффициент экстинкции NO на длине волны $\lambda=2144,4 \text{ \AA}$, определенный в калибровочных опытах с 1% NO в Ar в интервале $T=900-2500$ К, имеет слабую температурную зависимость:

$$\varepsilon_{\text{NO}}^{2144,4\text{\AA}} = (634 \pm 23) - (117 \pm 5) \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ [л/(моль} \cdot \text{см)]}.$$

Приведенный результат измерений ε_{NO} хорошо согласуется с данными работы [10]. Кроме поглощения NO в этой области наблюдается поглощение молекулы N_2O . Наши измерения $\varepsilon_{\text{N}_2\text{O}}$ представляются зависимостью

$$\varepsilon_{\text{N}_2\text{O}}^{2144,4\text{\AA}} = \exp [(5,85 \pm 0,2) - (2,4 \pm 1) \cdot 10^3/RT] \text{ [л/(моль} \cdot \text{см)]}$$

и находятся в согласии с результатами работы [11].

Концентрация CO_2 измерялась в ИК-области ($\lambda=7,35 \pm 0,25$ мкм). Излучение CO_2 в этой области спектра связано с симметричным коле-

банием молекулы $\text{CO}_2(\nu_1)$ ($\nu_1=1351 \text{ см}^{-1}$). Аппаратурно-эмиссионный фактор находился в калибровочных опытах в смеси 1,27% CO_2 в Ar в отраженных ударных волнах в условиях, близких к условиям проведения опытов в смеси N_2O с CO . В результате калибровки найдена линейная зависимость сигнала ИК-детектора от концентрации CO_2 .

Для измерения электронного возбуждения $\text{Na}(^2P)$ использовался обобщенный метод обращения спектральных линий, теория которого подробно изложена в [12]. В настоящей работе применялся один из вариантов этой методики с двойной промежуточной диафрагмой [13]. Схема оптической части установки показана на рис. 1. Излучение источника света 1 проектируется линзой 2 на двойную диафрагму 3, представляющую собой два вертикально расположенных квадратных отверстия $2 \times 2 \text{ мм}$, расстояние между которыми составляло 2 мм. Изображение диафрагмы строится линзой 4 в центре ударной трубы 5 и затем линзой 6 на входной щели двойного монохроматора ДМР-4. Действующее отверстие линзы 6 подобрано так, чтобы полностью заполнить его светом каждого канала. Этим достигается идентичность апертуры двух каналов регистрации.

В ходе пирометрических измерений определялась температура излучения D -линий $\text{Na}(T_{\text{Na}})$ и коэффициент поглощения (K_λ) из уравнений [12]

$$T_{\text{Na}} - T_{\text{л}} \left[1 + \frac{\lambda T_{\text{л}}}{C_2} \ln \left(1 + \frac{\Phi}{\beta \Phi_2} \right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

$$K_\lambda = - \ln \frac{\Phi_\lambda}{\Phi_\lambda^0} / d = - \ln \left[1 - \frac{(\Phi_2 \beta + \Phi_1)}{\Phi_\lambda^0} \right] / d, \quad (2)$$

где $T_{\text{л}}$ — яркостная температура источника; λ — длина волны; $C_2 = 1,438 \text{ см} \cdot \text{град}$; Φ_1 и Φ_2 — амплитуды сигналов поглощения и излучения соответственно; $\beta = \Phi_1^{\text{н}} / \Phi_2^{\text{н}}$ — отношение сигналов между каналами при калибровке в излучении; d — диаметр трубы; Φ_λ — амплитуда света, прошедшего слой газа в трубе; Φ_λ^0 — амплитуда падающего света на данной длине волны. В предположении прямоугольной формы линии Φ_λ^0 связана с величиной сигнала сплошного света ($\Phi_{\text{сп}}^0$) соотношением $\Phi_\lambda^0 = \Phi_{\text{сп}}^0 \cdot \delta\lambda / (\delta \cdot S \cdot D)$, где $\delta\lambda$ — полуширина спектральной линии; δS и D — ширина выходной щели и дисперсия спектрального прибора. В уравнениях (1) и (2) величина Φ_1 считается положительной, если спектральная линия наблюдается в поглощении, и отрицательной, если линия наблюдается в излучении. При измерении свечения $\text{Na}(^2P)$ в калибровочных опытах с инертными газами (Ar , N_2) стенки трубы слегка смазывались раствором NaCl . В опытах со смесью Na_2O и CO натрий не вводился, т.е. использовались имеющиеся в трубе следы натрия. В серии контрольных опытов с атомами K и Li присадки вводились в виде мелкодисперсной пыли ($\leq 1 \text{ мкм}$) соли щелочного металла.

Результаты измерений

На рис. 2 приведены осциллограммы опытов. Поскольку одновременное измерение всех параметров затруднительно, выход NO определялся в отдельной серии опытов. За фронтом падающей и отраженной ударной волны рис. 2, б виден скачок оптической плотности, обуслов-

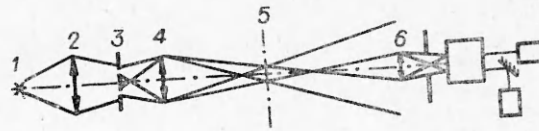


Рис. 1. Оптическая часть установки в обобщенном методе обращения спектральных линий.

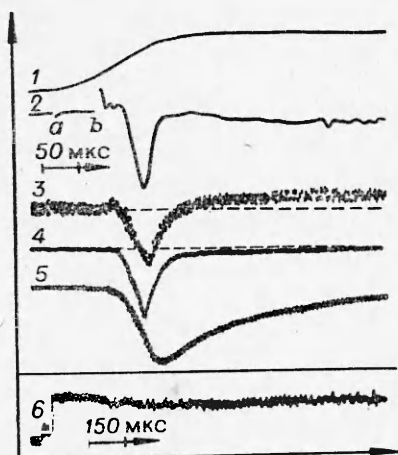


Рис. 2. Осциллограммы опытов.
 1 — сигнал ИК-излучения CO_2 , $\lambda=7,35$ мкм; 2 — градиент плотности: а, б) фронт падающей и отраженной волны соответственно; 3 — сигнал поглощения Na , $\lambda=5893$ Å; 4 — излучение $\text{Na}(^2P)$, $\lambda=5893$ Å; 5 — рекомбинационное излучение, $\lambda=4050$ Å (для 1—5 температура за отраженной волной $T=1687$ К, $[M]=1,37 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar}=2,6 : 26 : 71,4$); 6 — сигнал поглощения, $\lambda=2144,4$ Å, $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar}=3 : 97$, $T=1890$ К, $[M]=1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

ширен-сигнала. После зоны реакции наблюдается значительно меньший сигнал, который медленно спадает до нулевого уровня.

Обратимся к сигналу поглощения (см. рис. 2, 3). В зоне реакции спектральная линия наблюдается в излучении (сигнал 3 ниже нулевой линии), что говорит о большой яркостной температуре излучателей ($T_{\text{Na}} > T_{\text{л}}$). В конце зоны реакции происходит обращение ($T_{\text{Na}} = T_{\text{л}}$), и в дальнейшем спектральная линия проявляет себя в поглощении ($T_{\text{Na}} < T_{\text{л}}$) (сигнал 3 выше нулевой линии).

В серии контрольных опытов со смесью N_2O и CO на длинах волн в непосредственной близости от дублета натрия излучения и поглощения света не обнаружено. В ходе пирометрических измерений установлено, что степень электронного возбуждения $\text{Na}(^2P)$ очень велика, если температура за ударной волной составляет 1500—1900 К. Установлено, что интенсивность излучения лампы, прошедшего через реагирующий газ, больше начальной, т. е. излучение усиливается. Оптическая схема пирометрической установки удачно подходит для измерения усиления с помощью просвечивающего источника с яркостной температурой в несколько тысяч градусов, так как в двухлучевой схеме можно измерить увеличение (ослабление) излучения внешнего источника по отношению к спонтанному излучению газа. Измерения величины K_{λ} ,

ленный поглощением света молекулой N_2O . Конечный уровень поглощения соответствует концентрации NO , образовавшейся в ходе реакции. Протекание реакции контролировалось по измерениям выхода CO_2 (см. рис. 2, 1) и градиенту плотности (см. рис. 2, 2). Кроме этого, в опытах со смесью N_2O и CO этой же цели служило рекомбинационное излучение в реакции $\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$ (см. рис. 2, 5). Свечение CO_2 появляется до прихода отраженной ударной волны в секцию наблюдения. Это связано с тем, что для повышения чувствительности канала и уменьшения соотношения сигнал/шум увеличена апертура приемного элемента ИК-детектора. Поскольку измерения конечного выхода CO_2 не связаны с определением временных характеристик, это обстоятельство только превышает точность определения конечной концентрации CO_2 . Излучение $\text{Na}(^2P)$, как видно на рис. 2, 4, связано с протеканием реакции за фронтом отраженной волны. Как правило, в большинстве опытов максимум излучения $\text{Na}(^2P)$ совпадает по времени с максимумом

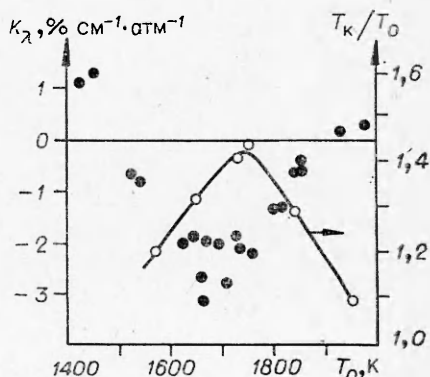


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения K_{λ} D-линии Na , определенного в максимуме излучения, от начальной температуры за ударной волной и температурная зависимость колебательной температуры (T_k) [8].

соответствующей максимуму излучения $\text{Na}(^2P)$, приведены на рис. 3. Использование уравнения (1) для нахождения T_{Na} оправдано только в том случае, если $T_{\text{Na}} \leq T_{\text{д}}$. В противном случае, как показано в [12], температура определяется с ошибкой, по порядку величины сравнимой с абсолютным значением T_{Na} . Измерения T_{Na} в зоне реакции в области температур, где $K_{\lambda} > 0$, дают следующие результаты:

$$T_{\text{Na}}^{\text{max}} = (2900 \pm 300) \text{ K}$$

при $T_0 = 1450 \text{ K}$,

$$T_{\text{Na}}^{\text{max}} = (4500 \pm 500) \text{ K}$$

при $T_0 = 1950 \text{ K}$.

В опытах применялись различные источники сравнения: ленточные вольфрамовые лампы (СИ) с $T=2500$ и 2900 K , дуговая ксеноновая лампа высокого давления (ДКСШ) с $T=4500 \text{ K}$, лампы линейчатого спектра с наполнением щелочными металлами (ВСБ-2). Результаты измерений для СИ и ДКСШ практически одинаковы и не зависят от раскрытия выходных щелей монохроматора в диапазоне $0,05-0,15 \text{ мм}$ ($D=120 \text{ \AA/мм}$). В контрольных опытах с лампой ВСБ-2 натриевого наполнения, а также в опытах со смесями $\text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 : \text{Ar} = 2,5 : 2,5 : 95$; $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar} = 3 : 97$; $\text{HN}_3 : \text{Ar} = 5 : 95$ усиления не получено. Эмиссионные сигналы в этих смесях при $T_0 = 1100-2000 \text{ K}$ слишком малы для количественной обработки. В серии контрольных опытов с добавками солей K и Li в смесь N_2O с CO эффект «усиления» обнаружен только на $\text{K}(^2P)$.

Относительный выход NO в разных смесях представлен на рис. 4. Опыты проводились при $T_0 = 1600-2000 \text{ K}$ в падающих (смесь

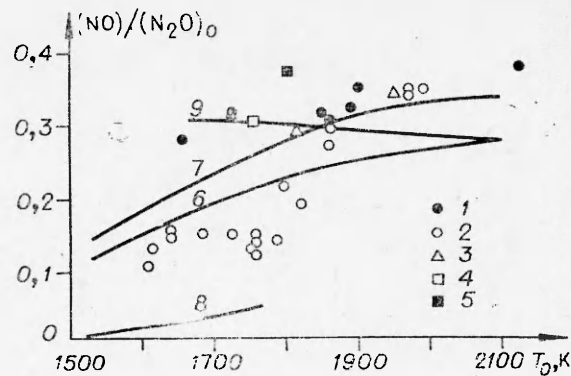


Рис. 4. Относительный выход NO в зависимости от T_0 за ударной волной:

1 — $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar} = 3 : 97 \div 5 : 95$; 2 — $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 2,6 : 26 : 71,4$, полная концентрация $[M] \approx 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 3 — $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar} = 3 : 97$, данные [14]; 4 — расчеты, $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar} = 3 : 97$, $K_2/K_3 = 0,5$, данные [14]; 5 — расчет, $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 1,3 : 5,17 : 93,53$, $K_2/K_3 = 1,1$, данные [4]; 6 — расчет, $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 2,6 : 26 : 71,4$, K_4 по данным [4], $K_2/K_3 = 0,7$; 7 — то же, $K_2/K_3 = 1$; 8 — расчет, $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 2,6 : 26 : 71,4$, K_4 по данным [5], $K_2/K_3 = 0,5$; 9 — расчет, $\text{N}_2\text{O} : \text{Ar} = 2,6 : 97,4$, $K_2/K_3 = 0,5$ (расчеты соответствуют $[M] \approx 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

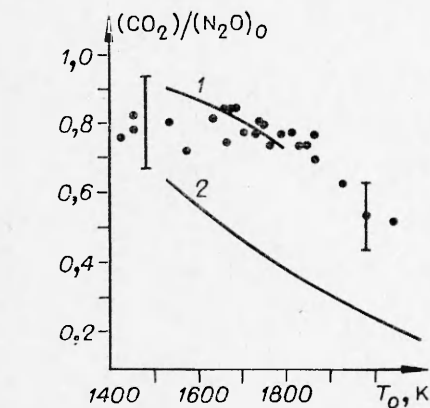


Рис. 5. Относительный выход CO_2 в смеси $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 2,6 : 26 : 71,4$, $[M] \approx 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
1 — расчет с K_4 из [5]; 2 — расчет с K_4 по данным [4].

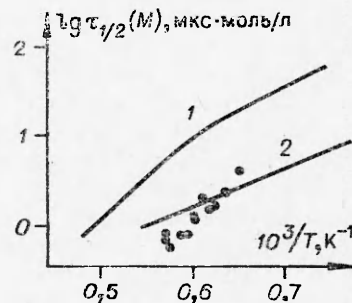


Рис. 6. Время полупревращения молекулы N_2O в зависимости от начальной температуры, смесь $\text{N}_2\text{O} : \text{CO} : \text{Ar} = 2,55 : 25 : 72,45$.
1, 2 — расчет по данным [5] и [4] соответственно.

$N_2O : CO : Ar = 2,6 : 26 : 71,4$) и отраженных (смесь $N_2O : Ar = 3 : 97 \pm 5 : 95$) ударных волнах. Диапазон давлений $0,5 \div 2$ атм. Результаты измерений концентрации NO в смеси N_2O с Ar (рис. 4, 1) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными и теоретическим расчетом, приведенными в [14] (рис. 4, 3, 4). В смеси N_2O с CO относительный выход NO при $T_0 = 1600 \div 1800$ К примерно в два раза меньше, чем в смеси N_2O с Ar, и практически не зависит от начальной температуры в опыте.

При $T_0 > 1800^\circ K$ наблюдается относительно быстрое нарастание концентрации NO до величины, соответствующей выходу в смеси N_2O с Ar. Выход CO_2 в смеси $N_2O : CO : Ar$ измерен в отраженных ударных волнах в интервале температур $1400 \div 2000$ К и давлений $2 \div 3$ атм (рис. 5).

$$K_i = A_i \exp(-E_i/RT)$$

Константы скоростей	$\lg A_i$, см ³ /(моль·с)	E_i , ккал/ моль	Ссылка
K_1	14,7	58	[15]
$K_2 + K_3$	13,72	24,95	[16]
K_4	11,042	23	[4]
	11,32	17,3	[5]
K_5	13,77	0	[20]
	[см ⁶ /(моль ² ·с)]		

Как и в случае NO, относительная концентрация CO_2 практически постоянна при $T_0 = 1400 - 1800$ К. Вертикальными отрезками на рис. 5 отложена ошибка эксперимента. Кроме случайной ошибки в опытах здесь также учтена систематическая ошибка, связанная с определением эмиссионных и абсорбционных факторов при калибровке.

Помимо экспериментальных данных, на рис. 4—6 приведены результаты численного решения кинетических уравнений для системы (I)—(V) с учетом разогрева в ходе

реакции. Использованные в расчетах значения констант скоростей элементарных стадий приведены в таблице.

Проделанные в работе расчеты выхода NO и CO_2 предназначены не для количественного сопоставления с экспериментом, а лишь для качественного сравнения температурной зависимости. В расчетах взято значение плотности, среднее для двух серий опытов (по выходу NO и CO_2). Расчетные кривые представляют собой в итоге нижнюю границу расчетных выходов NO и CO_2 .

Обсуждение результатов

Экспериментальный и теоретический выход NO для смеси N_2O с Ar хорошо согласуется между собой при начальной температуре в опыте ~ 1750 К (см. рис. 4, 1, 9), что говорит, по-видимому, о правильном выборе при данной температуре отношения констант $K_2/K_3 = 0,5$. Как следует из результатов расчета работы [17], изменение абсолютного значения $(K_2 + K_3)$ в $2 \div 3$ раза при такой температуре и концентрации N_2O почти не сказывается на скорости расходования N_2O и, следовательно, на выходе NO. Это связано с тем, что в процессе распада N_2O концентрация атомов O достигает квазистационарного значения уже на ранних стадиях реакции, после чего скорость расходования N_2O контролируется стадией (I). Примерно такое же отношение K_2/K_3 можно получить, если провести приближенное интегрирование уравнений для реакций (I) — (III). Предполагая квазистационарность по концентрации атомов O, можно показать, что относительный выход NO определяется из соотношения

$$(NO)/(N_2O)_0 = K_2/(K_2 + K_3). \quad (3)$$

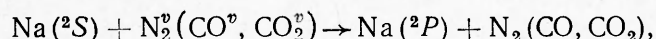
Если $K_2/K_3 = 0,5$, то $(NO)/(N_2O)_0 = 0,33$, что близко по величине к экспериментально наблюдаемым значениям. Как следует из (3), выход

NO не зависит от температуры, если энергии активации K_2 и K_3 равны. Экспериментальный выход NO в смеси N_2O с Ag имеет тенденцию к увеличению с температурой и, следовательно, к увеличению K_2/K_3 . К такому же выводу приходят авторы работ [5, 18]. Относительная концентрация, согласно расчету (см. рис. 4, 9), при $T_0 \gtrsim 1800$ К уменьшается. Это связано с тем, что квазистационарная концентрация атомов O с увеличением температуры достигается на все более поздних стадиях расходования N_2O , поэтому уравнение (3) в этой области температур имеет ограниченную применимость и дает лишь оценку нижней границы отношения K_2/K_3 . При $T_0 = 2100$ К из (3) следует $K_2/K_3 > 0,63$. Анализ результатов эксперимента и расчета для смеси N_2O с CO показал, что при $T_0 > 2000$ К $K_2/K_3 \approx 1 \pm 0,2$. Эта величина находится в удовлетворительном согласии с данными [18, 19].

Относительный выход NO и CO_2 в реакции N_2O с CO измерялся в опытах со смесью $N_2O : CO : Ag = 2,6 : 26 : 71,4$. В исследованиях [8] при таком процентном составе в диапазоне температур $1600 \div 1800$ К наблюдалось наибольшее отклонение от равновесного протекания реакции. Анализ скоростей элементарных стадий и численные расчеты системы реакций (I) — (V) на ЭВМ показывают, что абсолютные значения выхода NO и CO_2 в реакции в основном определяются относительным вкладом обменного (IV) и диссоциационного (I) — (III) каналов в расщеплении молекул N_2O . Температурная зависимость выхода NO и CO_2 , кроме этого, обусловлена различием в энергиях активации стадий (I) — (III) и (IV). Как видно из рис. 4, 5, ни одна из имеющихся в литературе констант скоростей обменной стадии (IV) не может объяснить наблюдаемый выход NO и CO_2 .

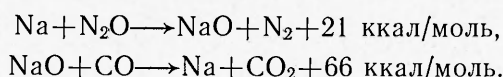
В неравновесном режиме протекания реакции ($T_0 = 1600 \div 1800$ К) выход NO и CO_2 практически не зависит от температуры, что связано, по-видимому, с сильной зависимостью обменной стадии реакции от колебательной температуры (см. рис. 3). Оценка показывает, что при такой температурной зависимости выхода NO и CO_2 энергия активации обменной стадии должна быть порядка ~ 40 ккал/моль. К такому же выводу можно прийти из сравнения эксперимента и численных расчетов времени полупревращения молекулы N_2O в смеси N_2O с CO (см. рис. 6). При $T_0 > 1800$ К степень колебательной неравномерности уменьшается (см. рис. 3), поэтому с увеличением температуры преобладающим становится диссоциационный канал реакции (I) — (III), выход NO увеличивается, а CO_2 уменьшается. Вне зоны неравновесности ($T_0 < 1500$ К) абсолютные значения относительного выхода NO и CO_2 достаточно хорошо согласуются с расчетом, если константа скорости обменной стадии (K_4) имеет величину, приведенную в [4] (см. таблицу).

Механизм электронного возбуждения $Na(^2P)$ в настоящей работе подробно не исследовался. Основным результатом пирометрических измерений состоит в том, что в зоне неравновесного протекания реакции между N_2O и CO электронное возбуждение Na сильно превышает равновесное (рис. 3). Известно, что электронно-колебательный обмен ($E - V$) между Na и N_2 (или CO) осуществляется очень эффективно [21, 22]. Таким образом, если в настоящих опытах возбуждение $Na(^2P)$ происходит в $E - V$ -процессах, например,



то возбуждение Na является хорошим индикатором степени неравновесности довольно высоких колебательных уровней. Это интересно в том отношении, что по энергии эти уровни соответствуют величине энергетических барьеров многих процессов (диссоциации, обменной реакции).

Кроме $E - V$ -обмена в смеси N_2O с CO возможен и чисто химический механизм возбуждения $Na(^2P)$ в цепном процессе:



В последней реакции вполне возможно образование возбужденного состояния $Na(^2P)$. Поскольку механизм поступления Na в газ не вполне ясен, нельзя исключать возможность и гетерогенных процессов, генерирующих атомы Na , например

микрочастица соли $Na + N_2O$.

Обнаруженный в работе эффект «усиления» на резонансном переходе атомов Na нуждается в дополнительном исследовании и представляет самостоятельный интерес. Выше изложены только некоторые кинетические выводы, относящиеся к неравновесному протеканию реакции между N_2O и CO .

*Поступила в редакцию
30/XI 1976,
после доработки — 9/II 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kamimoto, H. Matsui. J. Chem. Phys., 1970, 53, 10, 3987.
2. И. С. Заслонко и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 829; 1973, 14, 283; 1976, 6, 856; Докл. АН СССР; 1973, 210, 113; 1972, 202, 1121.
3. P. Kayes, B. P. Levitt. J. C. S. Faraday I, 1973, 69, 1415.
4. M. S. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1968, 50, 3377.
5. D. Milks, R. Matula. 14-th Symposium. Combustion, 1972.
6. L. J. Drummond. Austr. J. Chem., 1968, 21, 2631.
7. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1970, 94, 1, 143.
8. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1978, 14, 1.
9. И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев, А. С. Лосев. ФГВ, 1978, 14, 2.
10. В. Д. Миронов. Канд. дис. М., МИФИ, 1974.
11. M. G. Holliday, B. G. Reuben. Trans. Faraday Soc., 1968, 64, 1735.
12. Ф. С. Файзуллов. Тр. ФИАН СССР. Т. 18, 1962.
13. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. ФГВ, 1970, 7, 2, 192.
14. W. H. Lipke, D. Milks, R. A. Matula. Comb. Sci. and Techn., 1973, 6, 257.
15. H. A. Olschewski, J. Troe, H. G. Wagner. Ber. Bun. Physik. Chem., 1966, 70, 450.
16. J. E. Dove, W. S. Nip, H. Teitelbaum. Proc. of the 10-th Int. Shock Tube Symp., Tokyo, 1975, 903.
17. A. M. Dean. Int. J. Chem. Kinetics, 1976, 8, 3, 459.
18. S. C. Varion. J. E. Dove. Can. J. Chem., 1969, 47, 522.
19. А. А. Борисов. Кинетика и катализ. 1968, 9, 482.
20. В. Н. Кондратьев. Константы скорости газозафазных реакций. М., «Наука», 1970.
21. A. V. Eremín, I. M. Naboko. Chem. Phys. Letters, 1977.
22. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.