

метра, к бесконечному диаметру трубы может привести к заниженным результатам [10]. Действительно, опыты, проведенные в трубах большого диаметра [11], приводят к несколько большим значениям скорости детонации, чем экстраполяция измерений, выполненных в трубах малого диаметра.

В расчетах, приведенных в табл. 1 и 2, наибольшая ошибка была допущена при определении  $\gamma_p$ , так как в выражение для  $\gamma_p$  входят производные  $\left(\frac{\partial}{\partial \ln p}\right)_T$ , которые брались как отношения конечных разностей. Для повышения точности необходимо было бы уменьшить интервалы изменения давления и температуры. Хотя ошибка в определении  $\gamma_p$  и параметров детонационных волн не должна быть большой, она может несколько изменить разность между экспериментальными и вычисленными значениями скорости детонации.

Поступила в редакцию  
10/VII 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.
2. F. J. Zeleznik, S. Gordon. AIAA J, 1962, 32, 4.
3. К. Форимен, Х. Певни, Р. Макмиллан. Детонация и двухфазное течение. М., «Мир», 1966.
4. Г. Рудингер. Ракетная техника и космонавтика, 1965, 7.
5. Сб. «Термодинамические свойства индивидуальных веществ». М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. R. E. Duff. Disc. Faraday Soc., 1956, 22, 170.
7. С. М. Когарко, Б. А. Иванов. Докл. АН СССР, 1961, 140, 165.
8. Б. А. Иванов, С. М. Когарко. ПМТФ, 1963, 3.
9. S. A. Miller, E. Penny. Sympos. on chem. process hazards, 1960. Manchester, Inst. of Chem. Engrs., 1960, 87—94.
10. E. Penny. Disc. Faraday Soc., 1956, 22, 157.
11. С. М. Когарко, А. А. Бородулин и др. Химическая промышленность, 1962, № 7.
12. R. E. Duff, H. T. Knight, H. R. Wright. J. Chem. Phys. 1954, 22, 9, 1618.

УДК 532.593

### ВОЗБУЖДЕНИЕ НАТРИЯ В НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ ЗА УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ

*И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин*  
(Москва)

Многочисленные измерения температур возбуждения внутренних степеней свободы в пламенах показывают, что довольно часто эта температура существенно превышает равновесные значения [1, 2]. Спектроскопическими методами были обнаружены неравновесные распределения по вращательным, колебательным и электронным степеням свободы и во многих случаях установлено, в каких реакциях происходит наблюдаемое неравновесное возбуждение.

Особенно важно выяснить, каково распределение энергии среди продуктов экзотермических реакций для определения возможной роли

возбужденных частиц в реализации разветвлений [3]. Для решения этого вопроса, в частности, необходимы данные о температурах внутренних степеней свободы в различных реагирующих системах, об источниках возбуждения частиц и о дальнейших реакциях этих частиц. Энергетический фактор в разветвлениях должен особенно заметно проявляться при высоких температурах [3]. Методически весьма удобно проводить исследования при высокой температуре в ударной трубе. Методика ударных волн в сочетании с эмиссионной спектроскопией позволяет «рассматривать» достаточно ранние стадии реакции, измерять концентрации и скорости образования возбужденных частиц в условиях, не осложненных диффузионными явлениями и влиянием стенок.

Ряд работ посвящен выяснению механизма возбуждения натрия в самых различных условиях [4—8]. В частности, большой интерес для кинетических исследований в ударных волнах представляют работы [4—6], где установлено, что во многих двух- и трехатомных газах электронное возбуждение натрия определяется степенью колебательного возбуждения в системе. В реагирующих системах с выделением тепла возможно образование частиц с большим запасом колебательной энергии и атомы натрия, в принципе, могут возбуждаться в столкновениях с этими частицами. Выяснение этого вопроса и являлось целью настоящей работы, в которой представлены результаты измерений температур электронного возбуждения атомов Na ( $T_{\text{Na}}$ ) в системах  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{O}_2$  и  $\text{H}_2 - \text{Cl}_2$ , также колебательных температур OH и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T_{\text{OH}}^{\text{кол}}$  и  $T_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{кол}}$ ) в  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ -системе.

### Экспериментальная часть

Опыты проводились на установке, описанной в работах [9—10]. На рис. 1 показана схема оптической части установки. Секция для наблюдений имела две пары смотровых окон: горизонтальную, предназначенную для измерения температур, и вертикальную — для регистрации

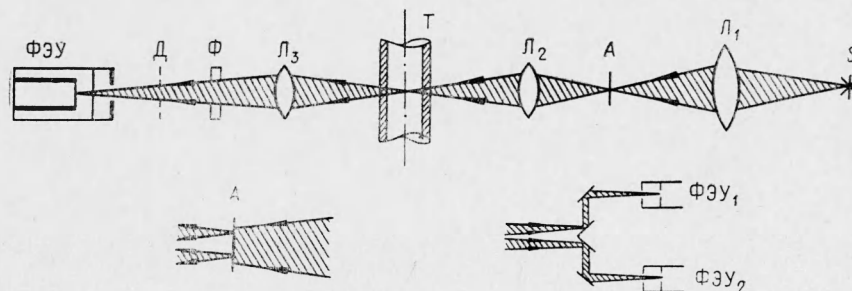


Рис. 1. Схема оптической части установки.

излучения. Использовалась фотоэлектрическая регистрация. Для ультрафиолетовой области применялись ФЭУ-39, для видимой — ФЭУ-38. Монохроматизация излучения осуществлялась интерференционными фильтрами. Линейность фотоумножителей по световому потоку проверялась с помощью эталонной вольфрамовой лампы СИ-16, интенсивность излучения которой определяется законом Вина и зависит от протекающего через лампу тока. Временное разрешение фотоумножителей составляло менее 5 мксек и проверялось специальной приставкой, вырабатывающей световые импульсы с крутизной менее 1 мксек.

Для измерения температур электронного возбуждения использовался «обобщенный метод обращения», теория которого изложена в [11].

В качестве источника сравнения применялась лампа СИ-16 с увиолевым окном, калиброванная по пирометру ОППИР-09. Излучение лампы (рис. 1, S), проектируется линзой  $L_1$  на диафрагму А (два вертикально расположенных отверстия, каждое диаметром 2 мм, разделенные расстоянием 2 мм). Изображение диафрагмы проектируется линзой  $L_2$  внутрь ударной трубы Т, далее линза  $L_3$  строит изображение на зеркальном клине, разделяющем пучок и направляющем излучение на два фотоумножителя ФЭУ<sub>1</sub> и ФЭУ<sub>2</sub>. Сигналы фотоумножителей регистрировались осциллографом С1-33. После линзы  $L_3$  располагался интерференционный фильтр Ф и диск Д с отверстиями, предназначенный для модулирования светового потока при калибровке. Перед каждым опытом проводилось выравнивание чувствительностей обоих каналов регистрации по сравнению на экране осциллографа ступенчатых сигналов модулирования потока от источника. Для проверки также проводились опыты с регистрацией по обоим каналам излучения газа из ударной трубы. Оба способа калибровки давали совпадающие результаты. При температурных измерениях одно из отверстий диафрагмы перекрывалось и, таким образом, по одному из каналов регистрировался световой поток от эталонного источника, а по другому — только излучение газа из ударной трубы. Температура газа определялась из уравнения

$$T = T_s \left[ \frac{1}{1 + \frac{\lambda T_s}{C_2} \ln \left( 1 + \frac{\Phi_1}{\Phi_2} \right)} \right], \quad (1)$$

где  $T_s$  — яркостная температура источника;  $\lambda$  — длина волны;  $C_2 = 1,438 \text{ см} \cdot \text{град}$ ,  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  — амплитуды сигналов поглощения и излучения соответственно.

При измерении  $T_{Na}$  ( $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ ) натрий либо совсем не вводился в трубу, т. е. использовались имеющиеся в трубе следы натрия, либо иногда стенки трубы слегка смазывались раствором NaCl. При измерении температур электронного возбуждения радикала ОН в  $H_2 - O_2$ -системе и радикала  $C_2$  в  $C_2H_2 - O_2$ -системе эти радикалы образуются в ходе реакции.

**Измерение колебательной температуры ОН в  $H_2 - O_2$ -системе.** Используемый метод применялся для измерений в инертных газах [12], причем в исследуемый газ вводились малые добавки паров воды (менее 1%), которые при температуре около  $3000^\circ \text{K}$  диссоциировали и давали радикалы ОН. Метод измерения заключается в сравнении интенсивностей излучения двух кантов полос в спектре излучения ОН. В работе [12] показано, что отношение двух сигналов излучения является функцией только температуры газа, если сохраняются неизменные аппаратные условия (используемые спектральные интервалы, телесный угол, ширина щелей и т. д.).

В опытах регистрировалось излучение двух кантов полос ( $\lambda_1 = 3230 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 3064 \text{ \AA}$ ). В качестве монохроматора использовался кварцевый спектрограф ИСП-28, в фокальной плоскости которого располагались две спектральные щели, вырезающие нужные участки спектра. Калибровку каналов излучения производили по источнику сплошного спектра (дуговая лампа ДКСШ-1000), калиброванному по пирометру ОППИР-09. Модулированный световой поток от источника проходил через ударную трубу при тех же условиях, что и при регистрации излучения газа за ударной волной. Меняя ток через лампу и изменяя тем самым яркостную температуру источника, получали значения отношений

сигналов для различных яркостных температур. Были также проведены калибровочные опыты с регистрацией отношения сигналов излучения ОН, образующихся при распаде  $\text{H}_2\text{O}$  за ударной волной в смесях 4%  $\text{H}_2\text{O} + 96\%$  Ar при температуре около  $3000^\circ\text{K}$ . Обе калибровки дали практически совпадающие результаты.

**Определение концентраций возбужденных частиц.** Интенсивность  $I$  (энергия, излучаемая в единицу времени из единицы объема) спектральной линии с волновым числом  $\omega$  определяется выражением

$$I = n_i h c \omega A, \quad (2)$$

где  $n_i$  — заселенность возбужденного уровня;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $A$  — радиационная вероятность перехода. При регистрации излучения газа из ударной трубы интенсивность также будет зависеть от объема излучающего газа, телесного угла излучения и спектрального пропускания. Сохраняя эти величины неизменными, проводили калибровку каналов излучения по эталонной вольфрамовой лампе СИ-16. При калибровке в телесном угле  $\sim 10^{-4}$  стер регистрировалось излучение с участка вольфрамовой ленты  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$  см<sup>2</sup>, яркостная температура лампы  $\sim 2700^\circ\text{K}$ . Например, для ОН калибровочный фактор составлял  $\sim 3,9 \cdot 10^{12} \frac{\text{фотон}}{\text{см}^3 \text{сек} \cdot \text{в}}$ . Предполагая для всех вращательных линий в спектре излучения ОН вероятность перехода постоянной и равной  $1,8 \cdot 10^6$  1/сек [13], получим, что сигнал излучения в 1 в будет соответствовать концентрации  $[\text{OH}^*] \approx 1,8 \cdot 10^6$  1/см<sup>3</sup>. Калибровочные факторы для  $\lambda = 5890 \text{ \AA}$  и  $\lambda = 8040 \text{ \AA}$  составляли  $10^{13}$  и  $6 \cdot 10^{12} \frac{\text{фотон}}{\text{см}^3 \text{сек} \cdot \text{в}}$

соответственно. Использование уравнения (2) оправдано в том случае, если самопоглощение мало. Для ОН и  $\text{H}_2\text{O}$  в индукционном периоде это выполняется, так как концентрации этих частиц малы. Пренебрегая самопоглощением для атомов натрия, из уравнения (2) будем получать верхние границы  $[\text{Na}^*]$ , однако для дальнейших оценок этого достаточно.

Поскольку величина радиационной вероятности перехода используемой колебательно-вращательной полосы воды неизвестна, то связь между концентрацией  $\text{H}_2\text{O}^*$  и интенсивностью излучения устанавливалась в специальных опытах, где производилась регистрация равновесного излучения молекул воды при нагревании ударными волнами смеси паров воды с аргонном (4%  $\text{H}_2\text{O} + 96\%$  Ar). На рис. 2 видно, что кривые излучения молекул воды в опытах со смесями  $\text{H}_2 - \text{O}_2$  после достижения максимума имеют спад и затем почти постоянный уровень излучения, обусловленный свечением молекул воды, образовавшихся в реакции. Этот участок кривых свечения ( $\lambda = 8040 \text{ \AA}$ ) также использовался для калибровки. Если принять распределение Больцмана по колебательным уровням молекул воды, то колебательную температуру  $T_{\text{H}_2\text{O}}$  можно оценить из соотношения

$$[\text{H}_2\text{O}^*] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{осн}} \exp \left( - \frac{E}{RT_{\text{H}_2\text{O}}} \right),$$

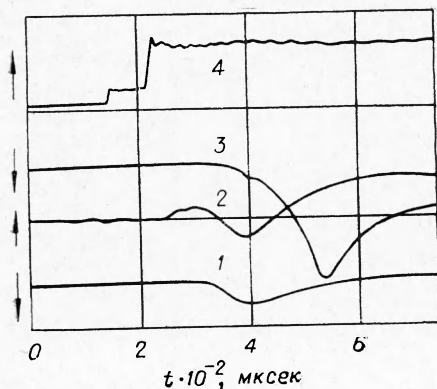


Рис. 2. Оциллограммы излучения (1) и поглощения (2) Na, излучения при  $\lambda = 8040 \text{ \AA}$  (3) и давления (4) для одного из опытов.  $T = 1300^\circ\text{K}$ ,  $p = 1,64 \text{ атм}$ ,  $\tau^{-1} = 7,4 \cdot 10^4$  1/сек.

в котором  $[H_2O]_{\text{осн}}$  — расчетные концентрации молекул воды в индукционном периоде,  $[H_2O^*]$  — измеряемые концентрации возбужденных молекул воды с энергией возбуждения больше 35 ккал/моль.

**Точность измерений.** Подробный анализ точности измерений по обобщенному методу обращения проведен в [11]. В наших опытах измерения температур менее 2700° К производились с точностью около 2%, для температур около 3000° К и выше точность была ~ 8%. Измерения  $T_{\text{ОН}}^{\text{кол}}$  проводились с точностью ~ 8% из-за малой светосилы спектрографа и больших шумов на ФЭУ.

### Результаты экспериментов

**Измерения температур по обобщенному методу обращения.** Опыты по измерению  $T_{\text{Na}}$  в системе  $H_2 - O_2$  проводились со смесями  $H_2 : O_2 : Ar = 2 : 1 : 60$  в интервале температур 1225—1475° К, давлений 0,67—3,62 атм. На рис. 2 представлены осциллограммы излучения и поглощения для  $\lambda_{\text{NaD}}$  в одном из опытов. Поглощение света атомами натрия начинается раньше, чем становится заметным сигнал излучения, т. е. в газе уже есть достаточное количество атомов натрия, но тепловое возбуждение в исходной смеси при температуре опыта (~ 1300° К) недостаточно для создания заметного сигнала. Излучение Na начинается примерно через 100 мксек после прихода на окна отраженной ударной волны. На рис. 3 представлена кривая  $T_{\text{Na}}(t)$ , определенная по осцил-

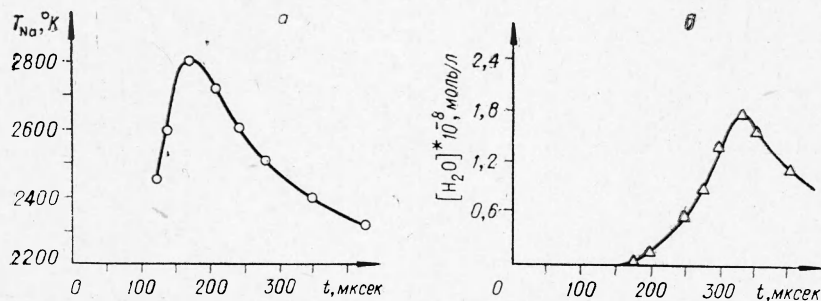


Рис. 3. Кривые  $T_{\text{Na}}(t)$  (а) и  $H_2O^*(t)$  (б), рассчитанные по осциллограммам рис. 2.

лограмме рис. 2, максимальное значение температуры  $T_{\text{Na}}$  составляет около 2800° К. Эта величина более чем вдвое превышает исходную температуру газа за отраженной ударной волной. Измеренные величины максимальных температур  $T_{\text{Na}}$  в различных опытах собраны в табл. 1.

По кривой излучения натрия определяли интервал времени  $\tau$  между моментом нагревания отраженной ударной волной и началом излучения. Началу регистрации излучения в наших условиях соответствует  $T_{\text{Na}} \sim 1800^\circ \text{K}$ , что для большинства опытов несколько больше равновесной температуры за ударной волной с учетом теплоты реакции. На рис. 4 представлены величины  $\tau$  в зависимости от обратной температуры.

Кривую излучения натрия и соответствующую кривую  $T_{\text{Na}}(t)$  на начальном участке можно представить в виде экспоненты, например  $I_{\text{Na}}(t) = A \exp(t/\tau)$ . Построив график  $\ln I$  от  $t$ , по наклону прямой находили значение  $\tau$  для каждого опыта. Кривые излучения ОН

Таблица 1

Результаты измерений и расчетов для опытов со смесью  $H_2 : O_2 : Ar = 2 : 1 : 60$ 

$T^\circ, K$	$p, атм$	$\tau_{расч.}^{-1} \times 10^{-4},$ 1/сек	$\tau_{OH}^{-1} \times 10^{-4},$ 1/сек	$(T_{Na})_{max},$ $^\circ K$	$T_{OH}^{кол}, ^\circ K$	$T_{H_2O}^{кол}, ^\circ K$
1225	2,3	8,1	7,5	2750	—	3100
1240	2,34	8,36	8,2	2650	2900	4000
1255	2,26	8,67	9,4	—	—	4100
1280	2,62	10,5	11,0	—	3200	3300
1300	3,40	15,8	23,4	2680	—	2850
1325	1,45	7,75	—	2800	3100	2700
1340	3,62	18,3	13,2	—	—	3800
1390	3,53	22,5	23,0	—	—	2500
1410	0,74	0,21	—	2300	—	—
1475	0,67	0,45	—	2400	—	—

были подобны кривым излучения Na (см. рис. 3) и при обработке получались одинаковые значения  $\tau$  (см. табл. 1).

Температуры электронного возбуждения радикала OH ( $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ ) в наших опытах составляли более  $3500^\circ K$ .

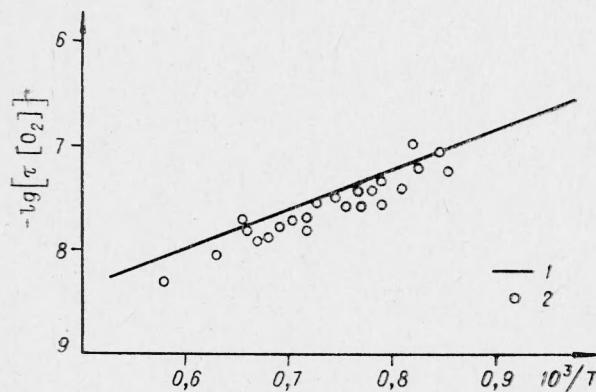


Рис. 4. Время появления излучения Na в зависимости от температуры.

1 — данные работы [14] (измерения по появлению OH); 2 — начало излучения Na.

Попытка измерить по обобщенному методу обращения колебательную температуру молекул воды ( $\lambda = 8040 \text{ \AA}$ ) оказалась неудачной из-за малого коэффициента экстинкции для соответствующих полос. По нашим оценкам  $\epsilon_{H_2O} < 1 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ .

В системе  $CH_4 - O_2$  опыты по измерению  $T_{Na}$  проводились со смесями  $CH_4 : O_2 : Ar = 1 : 2 : 60$  при температурах  $1400 - 1900^\circ K$ , давлениях  $0,8 - 2,1 \text{ атм}$ . Неравновесного возбуждения атомов натрия в этих условиях не наблюдалось. Нарастание температуры после периода индукции происходит достаточно быстро и достигает постоянного значения, соответствующего равновесной температуре при полном сгорании  $CH_4$ . Измерение промежутков времени от момента нагревания до начала подъема температуры приводит к значениям, совпадающим с данными работы [22].

Измерения  $T_{Na}$  в смесях  $C_2H_2 : O_2 : Ar = 2 : 5 : 71$  при температурах 1100—1500° К и давлениях 0,3—2 атм показали, что для давлений больше 0,6 атм кривые  $T_{Na}$  имеют такие же максимумы, как и в опытах с  $H_2 - O_2$ -смесями. При низких давлениях нарастанию температуры в результате тепловыделения предшествует излучение радикалов  $C_2^*$  и  $CH^*$ , причем перед началом нарастания температуры излучение  $C_2^*$  и  $CH^*$  уже проходит через максимум и спадает почти до нуля. Температура электронного возбуждения радикала  $C_2^*$  в этой системе оказалась больше 3500° К.

В  $H_2 - Cl_2$ -системе опыта по измерению  $T_{Na}$  проводились со смесями  $H_2 : Cl_2 : Ar = 1 : 1 : 38$  при температурах 1200—1800° К и давлениях 0,8—2 атм. Во всем исследованном диапазоне кривые  $T_{Na}$  не имели максимумов и температура совпадала с равновесной с учетом теплоты реакции. Заметно, что сигналы излучения были намного меньше, чем при прочих равных условиях в опытах с другими смесями. Возможно, это связано с расходом атомов в реакции  $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$ . Однако концентрация натрия была недостаточно велика, так как амплитуда поглощения была значительной.

**Определение концентраций возбужденных частиц и температур  $T_{OH}^{кол}$  и  $T_{H_2O}^{кол}$ .** В табл. 1 представлены результаты измерений  $T_{OH}^{кол}$ , соответствующие по времени точкам перегиба на двух полностью подобных кривых излучения  $OH^*$  ( $\lambda_1 = 3064 \text{ \AA}$  и  $\lambda_2 = 3250 \text{ \AA}$ ); представленные там же колебательные температуры молекул воды относятся к началу появления свечения  $\lambda = 8040 \text{ \AA}$ .

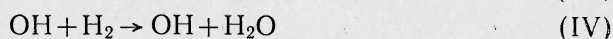
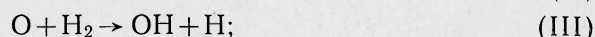
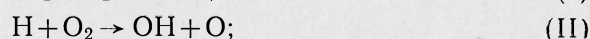
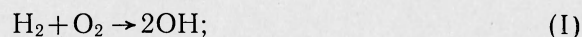
Концентрация электронно-возбужденных частиц  $OH^*$  и  $Na^*$  в  $H_2 - O_2$ -системе,  $C_2^*$  и  $CH^*$  в  $C_2H_2 - O_2$ -системе в наших опытах были невелики и составляли примерно  $10^{15}$  моль/л. Концентрации колебательных возбужденных молекул воды существенно выше (см. рис. 3, б).

### Обсуждение результатов

При рассмотрении результатов измерений температур возбуждения внутренних степеней свободы возникает вопрос о том, какой стадии реакции соответствует наблюдаемое возбуждение. В модельной  $H_2 - O_2$ -системе можно рассчитать с достаточной степенью точности временную зависимость концентраций радикалов  $O$ ,  $H$ ,  $OH$  и молекул воды в индукционном периоде, а также продолжительность периода индукции, которая, согласно работам [15], равна интервалу времени, в течение которого достигается концентрация  $OH$  около  $10^{-6}$  моль/л. В работе [13] показано, что концентрации  $O$ ,  $H$ ,  $OH$  в периоде индукции увеличиваются экспоненциально

$$\frac{[H]}{[H_0]} = \frac{[O]}{[O_0]} = \frac{[OH]}{[OH_0]} = \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

где величины  $\tau$ ,  $[H_0]$ ,  $[O_0]$ ,  $[OH_0]$  можно рассчитать по приближенным аналитическим выражениям, полученным в [16]. Для расчетов используются следующие реакции:



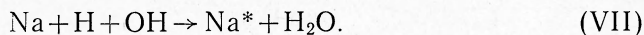
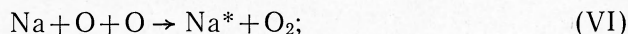
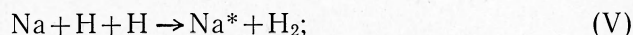
с константами, представленными в табл. 2. Продолжительность периода индукции вычислялась по формуле  $t_{\text{инд}} = \tau \ln \frac{10^{-6}}{[\text{ОН}_0]}$ . Рассчитанные значения достаточно хорошо согласуются с измерениями длительности периода индукции, проведенными в [14] по поглощению ОН.

Таблица 2  
Константы скоростей  $K_i = A_i \cdot \exp(-E_i/RT)$   
(л/моль · сек)

Реакция	$\lg A_i$	$E_i$ , ккал/моль	Реакция	$\lg A_i$	$E_i$ , ккал/моль
(I)	11,0	70,0	(III)	$9,4 \pm 0,7$	$7,7 \pm 1,0$
(II)	11,3	16,6	(IV)	$10,8 \pm 0,7$	$5,9 \pm 1,0$

Совместное рассмотрение результатов измерений и расчетов показывает, что наблюдаемые неравновесное электронное возбуждение Na и ОН и колебательное ОН и  $\text{H}_2\text{O}$  реализуются еще до окончания периода индукции.

Используя расчеты концентраций Н, О, ОН в индукционном периоде, сравним эффективность различных реакций в возбуждении атомов натрия. Например, возбуждение может происходить в актах рекомбинации с участием двух радикалов или атомов



Такие реакции привлекают для объяснения возбуждения атомов щелочных металлов в пламенах [17]. Для любой из этих реакций, можно записать уравнение возбуждения атомов натрия. Например, для реакции (V)

$$\frac{d[\text{Na}^*]}{dt} = K_6 [\text{Na}] [\text{H}]^2 - K_T [\text{Na}^*] [\text{M}], \quad (4)$$

где  $K_T$  — константа тушения процесса  $\text{Na}^* + \text{M} \rightarrow \text{Na} + \text{M}$  (M — любая частица). Учитывая соотношение (3), уравнение (4) можно записать в виде

$$\frac{d[\text{Na}^*]}{dt} = K_6 [\text{Na}] [\text{H}_0]^2 \exp^{2t/\tau} - K_T [\text{Na}^*] [\text{M}]. \quad (5)$$

Интегрирование (5) в пределах от 0 до  $t$  дает

$$[\text{Na}^*] = \frac{K_6 [\text{Na}] [\text{H}_0]^2 \{ \exp(2t/\tau) - \exp(-K_T [\text{M}] t) \}}{2/\tau + K_T [\text{M}]}. \quad (6)$$

Для реакций (VI) и (VII) решение аналогично и отличается только множителем перед фигурной скобкой. Для расчета верхних границ концентраций, которые могут обеспечить реакции (V) — (VII), примем, что константа этих реакций равна числу тройных столкновений  $z_3 \approx 10^{10} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{сек}$ , а тушение отсутствует ( $K_T = 0$ ). Тогда уравнение (6) упрощается

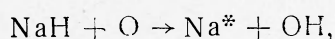
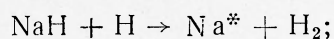
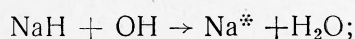
$$[\text{Na}^*]_{\text{max}} = \frac{z_3 [\text{Na}] [\text{H}_0]^2 \{ \exp(2t/\tau) - 1 \}}{2/\tau}. \quad (7)$$

Концентрации [Na], необходимые для расчетов по уравнению (7), определялись с помощью измеренных значений  $T_{\text{Na}}(t)$  из соотношения



$Na^*] = [Na] \exp(-U/RT_{Na})$ , где  $U$  — потенциал возбуждения  $Na$  (2, 1 эв). На рис. 5 показаны результаты расчетов по уравнению (7) для реакций (V)—(VII) и измеренные значения концентраций  $[Na^*](t)$  в одном из опытов. Для всех этих реакций  $[Na^*]_{набл} \gg [Na^*]_{max}$ , а расчетная скорость нарастания концентрации  $Na^*$  превышает наблюдаемую. Таким образом, реакции (V)—(VII) в индукционном периоде не могут привести к наблюдаемому электронному возбуждению атомов натрия.

Рассмотрим «химический» механизм возбуждения натрия в реакциях



экзотермика которых превышает потенциал возбуждения натрия. Если предположить, что  $NaH$  образуется в бимолекулярной реакции присоединения атомов  $Na$  и  $H$ , то в этом случае  $[Na^*]_{max}$  будет совпадать  $[Na^*]_{max}$  для реакций (V)—(VII) и оставаться по-прежнему меньше  $[Na^*]_{набл}$ . Скорость образования

$NaH$  в реакции  $Na + H_2 \rightarrow NaH + H$  будет, очевидно, невелика из-за ее большой эндотермичности. Таким образом, ясно, что «химический» механизм не сможет объяснить наблюдаемое возбуждение натрия.

Можно рассмотреть возбуждение атомов натрия при столкновениях с частицами, обладающими достаточным запасом колебательной энергии. Работы Гейдона с сотрудниками показывают, что, по крайней мере, в двухатомных газах ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  и др.) электронное возбуждение натрия определяется возбуждением колебательных степеней свободы в системе [4—7]. Реакция водорода с кислородом сопровождается значительным колебательным возбуждением радикалов  $OH$  и молекул  $H_2O$  (см. табл. 1), и столкновения атомов  $Na$  с этими частицами могут приводить к неравновесному электронному возбуждению атомов  $Na$ . В работах [18, 19] большая вероятность перехода колебательной энергии частицы в электронное возбуждение атома натрия связывается с возможностью образования при столкновении «ионного комплекса». Очевидно, что при столкновении атомов натрия с  $OH$  и  $H_2O$  такой комплекс может образовываться.

Независимо от детального механизма перехода колебательной энергии в электронную, можно ожидать, что не только в  $H_2 - O_2$ -системе, но и в других реагирующих системах электронное возбуждение натрия определяется колебательным возбуждением в системе и может служить своеобразным «индикатором» на колебательное возбуждение.

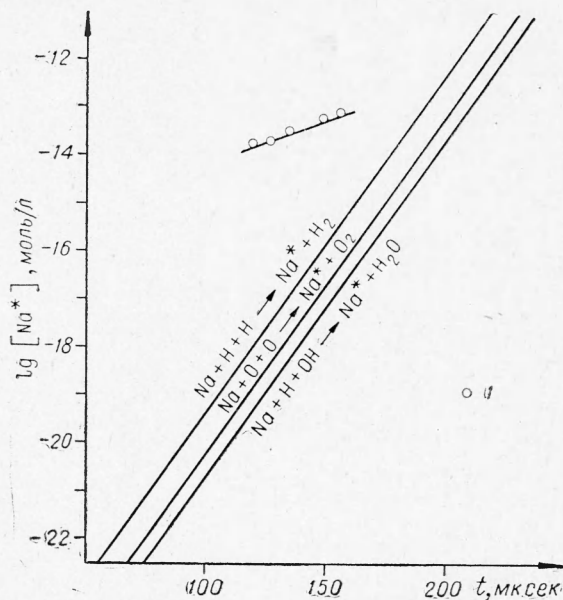
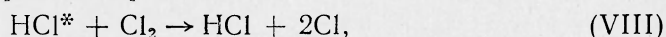


Рис. 5. Измерение концентрации  $[Na^*](t)$  (I) и расчетные кривые верхних границ концентраций  $[Na^*]_{max}(t)$  для ряда реакций;  $T=1300^\circ K$ ;  $p=1,64 \text{ атм}$ ,  $\tau^{-1}=7,4 \cdot 10^4 \text{ 1/сек}$ .

Если рассматривать с этой точки зрения опыты по измерению  $T_{Na}(t)$  в системах  $C_2H_2-O_2$ ,  $CH_4-O_2$  и  $H_2-Cl_2$ , то практически одинаковый характер возбуждения натрия в реакциях  $H_2-O_2$  и  $C_2H_2-O_2$ , возможно, обусловлен тем, что процессы разветвления в этих реакциях одинаковы, и, что протекание процесса разветвления в этих системах приводит к образованию частиц со значительным колебательным возбуждением. Отсутствие неравновесного возбуждения в реакции  $CH_4-O_2$  можно объяснить тем, что в этом случае разветвление  $CH_3+O_2 \rightarrow CH_3O+O$ , аналогичное процессу  $H+O_2 \rightarrow OH+O$ , не происходит, так как в первом случае затраты энергии несколько больше ( $\sim 25$  ккал/моль), а время жизни радикалов  $CH_3$  в присутствии молекул  $O_2$  много меньше из-за бимолекулярности процесса присоединения  $CH_3$  и  $O_2$  [3].

В литературе неоднократно обсуждалась возможность разветвления в системе  $H_2-Cl_2$  посредством реакции



которая в наибольшей степени должна проявиться при высоких температурах [3]. Равновесный характер возбуждения Na в наших опытах согласуется с результатами [20], из которых следует, что протекание реакции (VIII) маловероятно, и влиянием этой реакции можно пренебречь. Вероятно, помимо неблагоприятного распределения энергии в реакции  $H+Cl_2 \rightarrow HCl^*+2Cl$  очень эффективное рассеяние колебательной энергии молекулами HCl и  $Cl_2$  быстро приводит к установлению термического равновесия. Особенности перехода колебательной энергии молекулы HCl в электронное возбуждение атомов Na неизвестны, поэтому при интерпретации настоящих опытов следует также допустить возможность того, что этот переход по какой-либо причине затруднен, и из-за этого возбуждение натрия является равновесным.

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы:

1. На ранних стадиях реакции водорода с кислородом (менее 10% выгорания  $H_2$ ) электронное возбуждение атомов Na и радикалов OH, а также колебательное возбуждение OH и  $H_2O$  превышают равновесные.
2. Сравнение эффективности различных источников возбуждения натрия в индукционном периоде в реакции  $H_2-O_2$  показывает, что возбуждение натрия происходит при столкновениях с OH и  $H_2O$ , обладающими неравновесным запасом колебательной энергии.
3. Характер возбуждения Na в системах  $C_2H_2-O_2$  и  $H_2-O_2$  практически одинаков; возбуждение Na в смесях  $CH_4-O_2$  и  $H_2-Cl_2$  является равновесным.

Поступила в редакцию  
30/X 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1959.
2. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
3. Н. Н. Семенов, А. Е. Шолов. Кинетика и катализ, 1965, 1.
4. Дж. Клаустон, А. Гейдон, И. Гласс. Сб. «Ударные трубы». М., ИЛ, 1962, стр. 416—427.
5. A. G. Gaydon, I. R. Hurler. Proc. Roy. Soc. A, 1961, 262, 38.
6. I. R. Hurler. J. Chem. Phys., 1964, 41, 3911.

7. W. Starr. J. Chem. Phys., 1965, 43, 73.
8. G. Karl, J. C. Polanyi. J. Chem. Phys., 1960, 30, 316.
9. А. А. Борисов, И. С. Заслонко, С. М. Когарко. ПМТФ, 1964, 6, 104.
10. А. А. Борисов, И. С. Заслонко, С. М. Когарко. ФГВ, 1968, 4, 3, 387.
11. Ф. С. Файзуллов. Тр. ФИАН СССР, 1962, т. 18, 105.
12. R. White. 5-th proceedings intern. Shock tube symper., 1965.
13. F. E. Belles, M. R. Lauer. J. Chem. Phys., 1964, 40, 415.
14. H. Miyama, T. Takeyama. J. Chem. Phys., 1964, 41, 2287.
15. G. H. Schott, G. H. Kinscy. J. Chem. Phys., 1958, 29, 1177.
16. R. Brokaw. 10-th Symposium (International) on Combustion, 1964.
17. R. A. Carabetta, W. E. Kaskan. 11th Symposium International on Combustion. Pittsburgh, Pennsilvaneja, 1967.
18. Trausfert d'energie dans ee gas Interscience Publishevs. N. Y., 1962.
19. E. E. Nikitin. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1965, 5, 435.
20. J. K. Cashion, J. C. Polanyi. J. Chem. Phys., 1958, 29, 455.
21. А. А. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков. ФГВ, 1966, 2, 2.
22. H. Miyama, T. Takeyam. J. Chem. Phys. 1964, 40, 2049.

УДК 662.217.7+532.593

## ОБ ЭФФЕКТЕ «ПОДНЯТОГО РОЛИКА» ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВЗРЫВА В ЖИДКОСТЯХ УДАРОМ

*А. В. Дубовик, В. К. Боболев*  
(Москва)

В работе [1] было обнаружено, что при копровых испытаниях частота взрыва капли жидкого взрывчатого вещества (ЖВВ) неожиданно резко возрастает, если удар падающим грузом производится не непосредственно по капле, лежащей на жестком основании, а по ролику, расположенному на небольшой (2-3 мм) высоте над каплей (эффект «поднятого ролика»).

Воспроизведя указанные опыты, авторы работы [2] обратили внимание на следующее обстоятельство, которое смогло пролить свет на природу исследуемого явления. При столкновении сбрасываемого груза с приподнятым роликом последний приобретает скорость падения, приблизительно вдвое превышающую скорость груза, если, разумеется, ничто не препятствует его движению.

Поскольку скорости различны, по капле ударяет сначала ролик и спустя некоторое время, зависящее от исходного положения ролика над каплей,— груз (происходит «дробный» удар по капле ЖВВ). Это обстоятельство существенно меняет условия эксперимента, поскольку при первом ударе роликом капля ЖВВ может быть разбита на множество мельчайших капелек и последующий по ним удар грузом легко приводит к взрыву. Заметим, что возникающая при этом обстановка эксперимента близка к той, которая осуществлялась Ф. Боуденом [3] для демонстрации влияния газовых включений в жидкостях на процесс инициирования взрыва ударом.

Изложенная в [2] картина инициирования взрыва дополнялась необходимым требованием отскока ролика после первого удара от растекшейся капли ЖВВ, поскольку только при этом условии между возникающими капельками жидкости мог оказаться воздух. Это требование создавало определенные трудности при попытках объяснения взрывов при копровых испытаниях, когда ролик в исходном положении только слегка касался капли ЖВВ. Поэтому полезно рассмотреть явления,