

Из рисунка видно, что горение резко ускоряется по мере распространения, достигая уже на расстоянии 80 см от источника воспламенения нескольких десятков метров в секунду. С увеличением концентрации LiH скорости горения на начальных участках растут, а на участках, удаленных от источника воспламенения более 600 мм, убывают. Это можно объяснить тем, что в начальный период развития процесса происходит поверхностное горение порошка, а с увеличением концентрации возрастает и поверхность контакта горючего с окислителем. По мере развития процесса происходит нарастание давления, возникновение волн сжатия и, как следствие, увеличение турбулентности среды. При этом возникают более благоприятные условия подвода кислорода воздуха к исходному порошку. Это способствует полноте сгорания гидрида лития. Снижение скорости горения на этом этапе при росте концентрации можно объяснить недостатком кислорода (стехиометрическое соотношение равно 140 г/м^3).

Повышение скорости горения аэрозвесей во влажном воздухе по сравнению с «сухим» свидетельствует об интенсивном взаимодействии гидрида лития с влагой не только при медленном окислении, но и в быстропотекающих процессах искрового воспламенения и последующего горения. Это, по-видимому, связано с тем, что водяной пар является дополнительным окислителем, способствующим более полному сгоранию вещества. В целом эксперименты показали высокую склонность аэрозвеси гидрида лития к возникновению взрывного горения, увеличивающуюся при повышении влажности воздуха.

*Поступила в редакцию
19/VII 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Э. Шпильрайн, К. А. Якимович. Гидрид лития. М., Изд-во стандартов, 1972.
2. С. И. Таубкин и др. Временная инструкция по определению нижнего предела воспламеняемости (взрываемости) аэрозвеси твердых веществ. М., ЦНИИПО МООН РСФСР, 1966.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ИОДА И БРОМА В СМЕСЯХ $\text{I}_2\text{—He}$ и $\text{Br}_2\text{—He}$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*Н. А. Генералов, В. Д. Косынкин, В. А. Максименко,
В. Я. Овечкин*

(Москва)

Имеющиеся экспериментальные данные по диссоциации молекулярных газов получены в основном в условиях, когда процессы диссоциации и колебательной релаксации протекают раздельно [1]. При температурах, намного превышающих колебательную характеристическую температуру, процессы колебательной релаксации и диссоциации начинают перекрываться. Особенности этого явления теоретически предсказывались в [2—8], однако только в последнее время появились первые

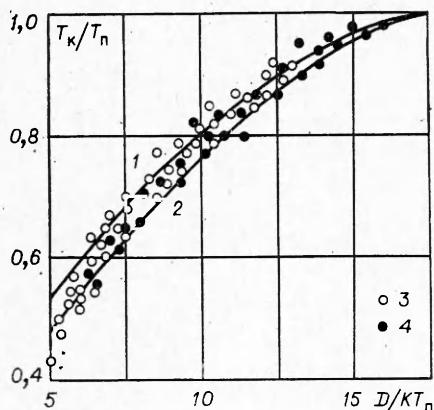


Рис. 1. Значения отношения T_k/T_n в зависимости от D/kT_n .

1 — $\beta=1$; 2 — $\beta=0.8$; 3 — I_2 ; 4 — Br_2 .

экспериментальные исследования [9—11]. Это стало возможным благодаря одновременному измерению ряда параметров реагирующей системы [9].

В данном сообщении приводятся результаты исследования процесса диссоциации молекул йода и брома в интервале температур 1000—4000К, когда наблюдается перекрытие процессов диссоциации и коле-

бательной релаксации. Исследования проводились на экспериментальной установке [12], состоящей из ударной трубы, систем регистрации поглотительной способности газов в видимой области спектра на двух длинах волн и мягкого рентгеновского излучения.

Изучалась кинетика диссоциации в смесях паров I_2 и Br_2 с инертными газами. Из осциллограмм распределения поглотительной способности для двух участков спектра и мягкого рентгеновского излучения совместно с законами сохранения импульса и энергии находились профили основных параметров газа (T_k , T_n — колебательная и поступательная температура; p , ρ , α — давление, плотность и степень диссоциации). Методика получения указанных параметров изложена в [9]. Показано, что при $T_n \geq 2000$ К T_n и T_k заметно отличаются друг от друга в течение длительного времени ($\sim 10 \div 20$ мкс).

На рис. 1 приведены результаты экспериментального измерения T_k/T_n в зависимости от D/kT_n (D — энергия диссоциации) для ударных волн различной интенсивности. На рис. 1 (1, 2) нанесены расчетные значения, полученные из теории [5—8] (β — параметр, определяющий границу раздела областей относительно быстрого и медленного обмена квантами, обусловленную агармоничностью молекулярных колебаний). Видно, что экспериментальные и теоретические значения находятся в соответствии друг с другом. Отсутствие равновесия по колебательным степеням свободы существенным образом влияет на процесс диссоциации. Константа скорости диссоциации K_D становится зависящей не только от T_n , но и от T_k . В [2—8] приводится аналитическое выражение для $\frac{K_D}{K_D^0}$ в зависимости от T_n

$$\frac{K_D}{K_D^0} = \frac{T_n}{T_k} \exp \left[\frac{D}{k} \left(\frac{1}{T_n} - \frac{1}{T_k} \right) \right], \quad (1)$$

где K_D^0 — равновесие значе-

Рис. 2. Значения константы скорости диссоциации молекул йода и брома в зависимости от температуры газа.

1 — I_2 —He; 2 — Br_2 —Ne.

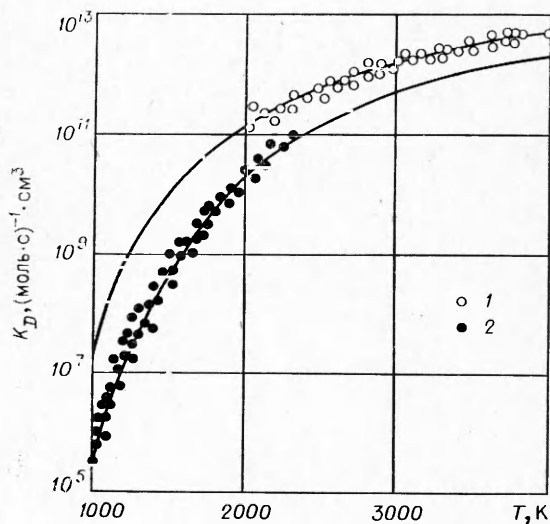
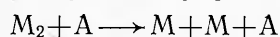


Рис. 3. Зависимость $\ln K_D^0$ от $1/T_{\text{п}}$.

1, 2 — аппроксимация по формуле Аррениуса; 3 — I_2 -He; 4 — Br_2 -Ne.

ния константы скорости диссоциации; k — постоянная Больцмана. Значение неравновесной константы скорости диссоциации определялось в смесях 20% (I_2 Br_2) и 80% (He, Ne). На начальной стадии процесса диссоциации можно допустить следующую схему распада:



(M_2 , M — молекула и атом галогена; A — атом инертного газа), которая описывается феноменологическим уравнением кинетики диссоциации:

$$\frac{dn_{M_2}}{dt} = -K_{DM_2} n_{M_2} n_A, \quad (2)$$

где n_{M_2} , n_A — концентрации.

С помощью уравнения (2) определены значения K_{DI_2-He} в интервале температур 2000—4000 К и K_{DBr_2-Ne} в интервале 1000—2300 К. Эти результаты приведены на рис. 2. Кривые — результат теоретического расчета [7], выполненного на основе решения уравнения Фоккера — Планка с учетом взаимного влияния процессов колебательной релаксации и диссоциации для модели твердых шаров. Следует отметить хорошее совпадение экспериментальных и теоретических значений K_D во всем рассматриваемом диапазоне температур.

По формуле (1) были вычислены равновесные значения K_D^0 . Если полученные результаты представить в виде зависимости $\ln K_D^0$ от $1/T_{\text{п}}$, то по наклону можно оценить энергии активации молекул I_2 и Br_2 . Действительно, из рис. 3 видно, что эта зависимость линейна, что свидетельствует о справедливости формулы Аррениуса

$$K_D^0 = Ae^{-\frac{E}{kT}},$$

где A — постоянная величина; E — энергия активации. Оцененная таким образом E для молекул йода равна 35,5 ккал/моль, а для молекулы брома ~44 ккал/моль (энергия диссоциации равна 45,5 ккал/моль).

Поступила в редакцию
7/IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ступоченко, С. А. Лосев, А. И. Осипов. Релаксационные процессы в ударных волнах. М., «Наука», 1965.
2. P. Hammerling, J. Teare, V. Kivel. Phys. Fluids, 1959, 2, 4, 422.
3. С. А. Лосев, Н. А. Генералов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1072.
4. P. V. Marrone, C. E. Treanor. Phys. Fluids, 1963, 6, 9, 1215.
5. Н. М. Кузнецов. Докл. АН СССР, 1965, 164, 5, 1097.
6. А. И. Осипов. Теор. и эксп. химия, 1966, 2, 649.
7. М. Н. Сафарян, Е. В. Ступоченко. ХВЭ, 1971, 5, 195.
8. Н. М. Кузнецов. Теор. и эксп. химия, 1971, 7, 1, 24.

9. Н. А. Генералов, В. Я. Овечкин. Теор. и эксп. химия, 1968, 4, 6, 829.
 10. М. С. Яловик, С. А. Лосев. Тр. Института механики МГУ, № 18. М., Изд-во МГУ, 1972.
 11. С. А. Лосев. ФГВ, 1973, 9, 6, 767.
 12. В. Я. Овечкин, Н. А. Генералов. Вестник МГУ. Физика, Астрономия, 1969, 6, 3.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ ЛАЗЕРЕ НА СМЕСИ $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$

Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков, И. Б. Светличный

(Москва)

Возможность использования в CO_2 -ГДЛ молекулярного водорода показана в [1, 2]. Результаты измерения коэффициента усиления на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм и интенсивности спонтанного ИК-излучения в полосе 4,3 мкм молекулы CO_2 при сверхзвуковом расширении смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ и при $p_0 = 5 \div 25$ атм и $T_0 = 800 \div 3000$ К перед соплом приведены в [3]. В [4] на основе измерений интенсивности излучения в полосе 4,3 мкм определена колебательная температура асимметричной моды углекислого газа T_3 в предположении о равновесии объединенной (симметричной и деформационной) моды CO_2 с поступательными степенями свободы ($T_2 = T$).

Как показано в [5], одновременное измерение интенсивности спонтанного излучения CO_2 в полосе 4,3 мкм I и коэффициента усиления излучения зондирующего CO_2 -лазера K_0 позволяет экспериментально определить населенности и, следовательно, колебательные температуры обоих рабочих уровней лазерного перехода (001—100) молекулы CO_2 . В данной работе представлены результаты определения колебательных температур асимметричной (T_3) и объединенной (T_2) мод углекислого газа по значениям величин K_0 и I , измеряемым в [3] для условий ГДЛ, работающих на смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$.

В смеси двуокиси углерода с молекулярным водородом при высоких температурах протекает реакция



Образующиеся в реакции (1) молекулы CO и особенно H_2O могут существенно влиять на колебательный энергообмен в исследуемых смесях. Необходимо учитывать также уменьшение концентрации CO_2 в результате реакции.

Расчет химического состава смеси в предсопловом объеме проводился на основании экспериментальных данных [6] по кинетике брутто-реакции (1). Согласно [6], содержание паров воды в смеси определяется зависимостью

$$\xi_{\text{H}_2\text{O}} = \xi_{\text{H}_2\text{O}}^D \{1 - \exp[-k_1 (\xi_{\text{H}_2}^0)^{0,3} [M] t^2]\}, \quad (2)$$

где $k_1 = 10^{20 \pm 0,2} \exp\left(-\frac{81,4 \pm 2,3}{RT}\right)$ (см³/моль·с); $\xi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{H}_2\text{O}}{[M]}$ — относительная концентрация молекул воды; $\xi_{\text{H}_2\text{O}}^D$ — соответствующее равновесное значение; $\xi_{\text{H}_2}^0$ — начальная относительная концентрация водорода; $[M]$ — общая плотность частиц; t — время.

Усилительные и радиационные характеристики исследованных в [3] смесей измерялись на временном интервале 0,15 ÷ 0,25 мс после отражения от торца трубы падающей ударной волны. Поэтому, в таблице при-