

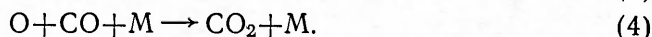
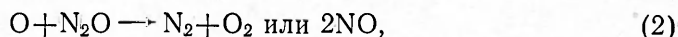
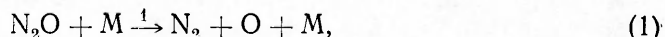
**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ N₂O
С СО В НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ**

*И. С. Заслонко, С. М. Когарко,
Е. В. Мозжухин, Ю. К. Мукосеев*

(Москва)

Хорошо известно, насколько велик интерес к исследованию неравновесных газофазных реакций, обусловленный как фундаментальными проблемами химической кинетики, так и разнообразными прикладными задачами [1, 2]. В большинстве исследованных кинетических систем наиболее существенны отклонения от равновесия по колебательным степеням свободы. Большие возможности для исследования неравновесных аспектов газофазных реакций дает применение ударных волн [3]. Например, в работах [4—9] экспериментально и теоретически показано, что при определенных условиях возникающие в ходе реакции колебательно-возбужденные продукты реакции благодаря квазирезонансному колебательному V—V-обмену энергией с исходными реагентами могут приводить к колебательной активации последних и последующему автоускорению. В результате такой энергетической обратной связи поведение важнейших наблюдаемых кинетических параметров реакции (константа скорости, энергия активации, порядок по давлению) в значительной мере определяется степенью колебательной неравновесности.

В настоящей работе продолжается изучение особенностей протекания экзотермических реакций в условиях сверхравновесного колебательного возбуждения на примере реакции N₂O с СО, которая довольно подробно исследовалась в ударных волнах. Измерены длительность периода индукции воспламенения в смесях различного состава [10, 11], выход конечных продуктов реакции в одноимпульсной ударной трубе [12, 13]. Для интерпретации результатов измерений в упомянутых работах привлекались следующие реакции



Однако качественная интерпретация полученных данных встречает серьезные трудности. Температурная зависимость скорости реакции, получающаяся на основе измерения задержки воспламенения [10, 11], плохо согласуется с результатами, полученными по методике одноимпульсной трубы [12, 13]. Кроме того, константы скоростей обменной реакции K_3 по данным [12, 13] сильно отличаются как по абсолютной величине, так и по энергии активации.

В работе [7] проведено исследование кинетики реакции N_2O-CO на достаточно глубоких стадиях превращения. Для объяснения наблюдаемых особенностей было выдвинуто предположение о сильном влиянии возникающей в ходе реакции колебательной неравновесности в области температур около 1700 К. Скорость реакции измерялась по расходу N_2O , и, если верно допущение о сильном влиянии колебательной неравновесности, то очевидно, что в неравновесных условиях скорость реакции весьма сложным образом зависит от процессов энергообмена, доли энергии, приходящейся на колебательные степени свободы и эффективности колебательной энергии в процессе преодоления активационного барьера основных реакций. Иллюстрацией такой ситуации может служить поведение наблюдаемой константы скорости обменной реакции, которая не может быть представлена в виде традиционной аррениусовской зависимости [7].

В настоящей работе проведены измерения кинетики реакции N_2O-CO при достаточно широком варьировании состава смеси.

Эксперимент

Опыты проводились на ударной трубе в падающих и отраженных ударных волнах. Чистота используемых в опытах газов контролировалась хроматографически. Непосредственно перед составлением смеси газ-разбавитель (Ag, CO) подвергался очистке на колонках с молекулярными ситами. Для определения текущих значений концентраций молекул N_2O использовалось поглощение в области $\lambda_1=2400 \text{ \AA}$, $\lambda_2=2900 \text{ \AA}$ [8]. Для определения поступательного разогрева применялся лазерный шлирен-метод [9]. Описание метода определения колебательной температуры можно найти в работе [8].

Характерные примеры осциллограмм поглощения N_2O и градиента плотности показаны на рис. 1. Обращает на себя внимание наличие автоускорения реакции, а также различный характер поведения поглощения N_2O на разных длинах волн (рис. 1, б). Поглощение в области 2900 \AA спадает более медленно, чем в области 2400 \AA . На рис. 1 иллюстрируется также общепринятый способ определения длительности периода индукции τ . Заметим, что этот метод определения τ не лишен недостатка. Действительно, если в смесях с малым содержанием CO период индукции выражен резко (на осциллограмме кривой поглощения рис. 1, а видно четкое плато, а затем спад), то в смесях с избытком CO области максимального наклона кривой поглощения предшествует участок с меньшим наклоном. По этой причине в смесях с избытком CO величина τ будет соответствовать разным степеням расходования исходной молекулы.

Наблюдаемая константа скорости расходования N_2O (K_n) определяется уравнением $K_n = (1/[N_2O]) \cdot (d[N_2O]/dt)$. В рабочих участках спектра кроме N_2O могут поглощать и другие компоненты реагирующей смеси: CO, NO, O_2, CO_2 . Анализ литературных данных по коэффициентам поглощения этих частиц (а также контрольные опыты в смесях $Ag-CO$ и $Ag-CO_2$) показал, что в используемом диапазоне температур поглощение CO, NO и O_2 несущественно, а поглощение CO_2 может сказываться только на самых поздних стадиях реакции и обуславливает, в частности, конечный уровень поглощения после завершения реакции. При определении K_n вводилась поправка на поглощение CO_2 .

Измеряемая в опыте оптическая плотность молекул N_2O связана с концентрацией $[N_2O]$ соотношением

$$D_{\lambda_i} = E_{\lambda_i} [N_2O] l \quad (I)$$

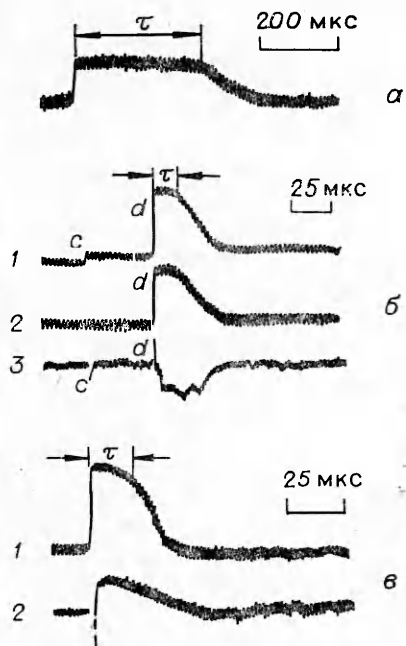


Рис. 1. Осциллограммы опытов.

а) поглощение N_2O , $\lambda=2400 \text{ \AA}$, условия опыта 1; б) поглощение N_2O , $\lambda_1=2400 \text{ \AA}$ (1), $\lambda_2=2900 \text{ \AA}$ (2), градиент плотности (3), с, d — фронт падающей и отраженной волн, соответственно, условия опыта 44; в) поглощение N_2O , $\lambda=2400 \text{ \AA}$ (1), градиент плотности (2), условия опыта 31.

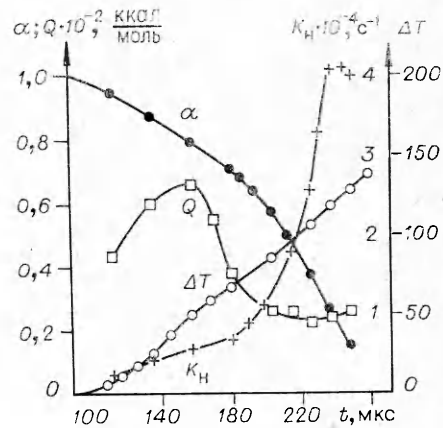


Рис. 2. Зависимость от времени относительной концентрации N_2O (α), поступательного разогрева (ΔT), энерговыделения (Q) и наблюдаемой константы скорости расхождения N_2O (K_H). Условия опыта 28. Равновесное значение Q , полученное в результате численного решения системы кинетических уравнений для схемы (1) — (4), находится в интервале 62—50 ккал/моль.

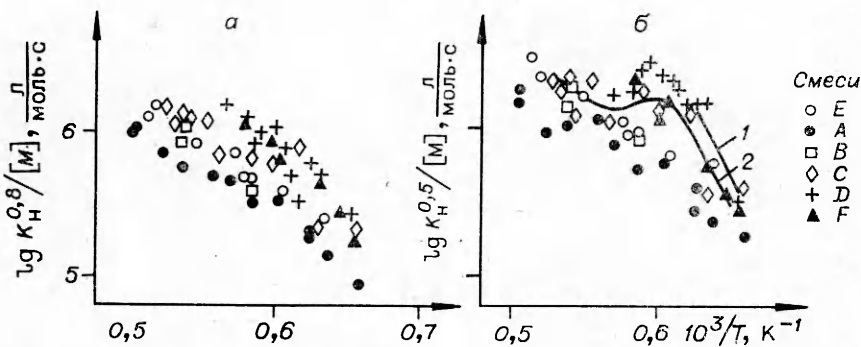


Рис. 3. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости расхождения смесей различного состава. 1, 2 — кривые для смесей D и C соответственно.

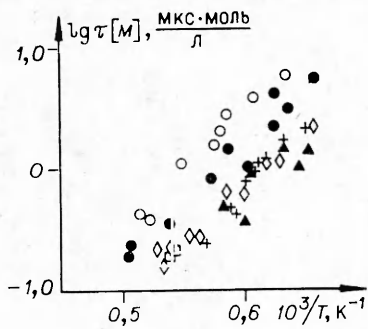


Рис. 4. Температурная зависимость длительности периода индукции (обозначения аналогичны рис. 3).

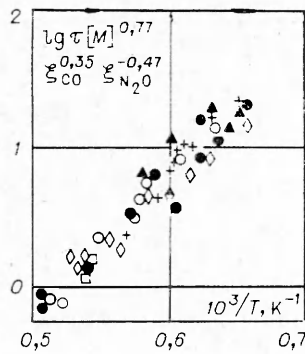


Рис. 5. Температурная зависимость длительности периода индукции τ в смесях $N_2O-CO-Ar$; $\tau (M)^{0,77} \times \xi_{CO}^{0,35} \cdot \xi_{N_2O}^{-0,47} = 10^{-4,85 \pm 0,09} \exp \cdot \{(43,0 \pm 2) \cdot 10^3/RT\}$ [мкс·моль/л] (получена без точек смеси F).

(E_{λ_i} — коэффициент поглощения в области λ_i , l — толщина поглощающего слоя). Поглощение света молекулами N_2O в области 2400 и 2900 Å происходит не с основных, а с более высоких колебательных уровней, поэтому E_{λ_i} зависит от заселенности этих уровней. Иными словами E_{λ_i} можно записать в виде некоторой функции от эффективной колебательной температуры $E_{\lambda_i}(T_{\text{кол}})$.

Из (I) получаем

$$d \ln D_{\lambda_i}/dt = [d \ln E_{\lambda_i}(T_{\text{кол}})/dt] + d \ln [N_2O]/dt. \quad (II)$$

Из (II) видно, что K_n совпадает с $d \ln D_{\lambda_i}/dt$, если влияние первого слагаемого несущественно. Температурная зависимость E_{λ_1} и E_{λ_2} измерена в условиях, близких к равновесным ($T_{\text{кол}} = T$), по поглощению перед началом реакции на фронте ударной волны и описывается уравнениями

$$E_{\lambda_1} = \exp \{(6,4 \pm 0,2) - (7,0 \pm 0,1) \cdot 10^3/RT\} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}},$$

$$E_{\lambda_2} = \exp \{(6,4 \pm 0,1) - (13,7 \pm 0,1) \cdot 10^3/RT\} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{см}}.$$

E_{λ_1} зависит от температуры довольно слабо, и поэтому величины K_n , приведенные в таблице и на рисунках, получены по формуле $K_n \approx \frac{d \ln D_{\lambda_1}}{dt}$. Как видно из (II), это дает нижнюю границу истинных значений K_n . Нахождение K_n по более точному соотношению, полученному на основе решения уравнений для D_{λ_1} и D_{λ_2} , показало, что максимальное занижение K_n в смеси E составляет $\sim 100\%$.

Из (II) также следует, что, если для колебательной энергии (соответственно и для $T_{\text{кол}}$) в ходе реакции выполняется квазистационарность, то член $d \ln E_{\lambda_i}/dt$ близок к нулю, и тогда спад поглощения должен быть одинаковым на разных длинах волн. Как отмечено выше, наблюдаемый профиль $D_{\lambda_1}(t)$ и $D_{\lambda_2}(t)$ различен (см. рис. 1, б), что, по-видимому, свидетельствует о невыполнении квазистационара по колебательной энергии в ходе реакции.

Временная зависимость некоторых измеряемых параметров в ходе одного опыта демонстрируется на рис. 2. Характерны значительное воз-

Номер опыта	Смесь*	T, K	(M) · 10 ² МОЛЬ/Л	τ, мкс	K _H ^{0,8} · 10 ⁻³ , C ⁻¹		Номер опыта	Смесь*	T, K	(M) · 10 ² МОЛЬ/Л	τ, мкс	K _H ^{0,8} · 10 ⁻³ , C ⁻¹		K _H ^{0,5} · 10 ⁻³ , C ⁻¹				
					K _H ^{0,8} · 10 ⁻³ , C ⁻¹	K _H ^{0,5} · 10 ⁻³ , C ⁻¹						K _H ^{0,8} · 10 ⁻³ , C ⁻¹	K _H ^{0,5} · 10 ⁻³ , C ⁻¹					
1		1520	1,72	318	1,56	3,23	27		1532	1,07	200	2,85	3,36					
2		1570	1,72	182	2,4	4,0	28		1582	1,08	161	5,36	16,8					
3		1600	1,73	240	3,3	4,4	29		1600	1,14	—	6,69	17,4					
4		1595	1,73	127	3,8	7,1	30		1621	1,12	100	3,59	15,8					
5		1660	1,77	58	5,9	10,5	31		1635	1,12	100	5,38	21,5					
6		1705	1,86	80	6,1	10,3	32	D	1642	1,1	85,5	8,39	24,2					
7	A	1750	1,82	48	8,2	14,3	33		1663	1,18	67,5	12,5	27,7					
8		1790	1,84	—	8,75	22,9	34		1690	0,552	77	5,3	16,1					
9		1860	1,87	19	10,2	20,0	35		1702	0,74	64,5	5,78	19,7					
10		1907	1,97	—	14,0	19,3	36		1715	0,533	—	6,64	10,0					
11		1980	1,93	10	18,8	30,2	37		1762	1,12	21,7	16,6	19,2					
12		1975	1,94	12	20,0	46,6												
13			1710	0,784	—	2,94	7,06		38		1575	2,05	280,8	5,0	12,0			
14		B	1850	0,60	35,8	6,28	12,2		39		1648	2,1	186,3	8,15	14,1			
15			1860	1,02	18,5	8,3	14,7		40		1710	2,13	132,3	10,0	20,4			
16			1525	1,36	159	2,92	5,64		42	E	1725	2,14	100	10,0	20,0			
17		1585	0,985	119	2,16	3,57	43		1740		2,15	72,9	14,8	24,8				
18		1620	1,944	55	14,9	28,1	44	1825	2,03		55,6	16,5	34,5					
19	1668	1,00	63,5	5,85	13,65	45	1920	2,22	18,1		32	52,4						
20	C	1710	1,00	68	6,45	18,1		1940	2,1		20,2	25,2	66,4					
21		1775	0,98	28	6,73	11,1	46	1530	2,25		62,1	3,89	6,67					
22		1800	0,555	50	6,5	12,5	47	1550	1,91		52,7	5,19	6,96					
23		1840	1,15	—	14,35	14,6	48	1580	2,16		68,8	9,35	12,2					
24		1850	1,01	22,6	13,4	23,0	49	F	1655		2,1	43,8	12,2	32,3				
25		1875	1,01	15,9	11,3	19,1	50		1670		2,06	17,6	17,2	26,7				
26		1895	1,02	22,1	14,7	22,1	51		1715		2,18	22,2	24,0	49,0				

* Состав смесей: A—N₂O—CO—Ar=2,64—2,64—94,72, B—N₂O—CO—Ar=2,38—5,8—91,82, C—N₂O—CO—Ar=2,55—9,99—87,47, D—N₂O—CO—Ar=2,55—24,87—72,58, E—N₂O—CO—Ar=9,56—2,45—87,99, F—N₂O—CO=2,67—97,33.

растание K_H по мере расходования N₂O и малые значения энерговыделения в термализованные степени свободы Q в области максимальных значений K_H . На рис. 3 и в таблице приведены значения $K_H^{0,8}$ и $K_H^{0,5}$, относящиеся к разным степеням превращения $\alpha=0,8$ (рис. 3, а) и 0,5 (рис. 3, б) ($\alpha=[N_2O]/[N_2O]_0$).

Проведение опытов со смесями различного состава позволяет определить парциальные порядки периода индукции τ и K_H по концентрациям компонентов смеси. Зависимость τ и K_H от температуры и концентраций записывалась в виде уравнения $y = X \cdot [M]^{\alpha_M} \cdot \xi_{N_2O}^{\alpha_{N_2O}} \cdot \xi_{CO}^{\alpha_{CO}}$, где $y \equiv \tau$ или K_H^{-1} ; $[M]$ — полная концентрация частиц смеси, ξ_{CO} и ξ_{N_2O} — мольные доли CO и N₂O в смеси; α_M , α_{CO} и α_{N_2O} — порядки по M, CO и N₂O. Значения α_i находились в процессе поиска минимума функции эмпирического стандарта, заданной как $f=f(\alpha_i)$ [14]. На рис. 4 и в таблице представлены результаты измерения τ . Измеренные величины τ можно удовлетворительно описать с помощью постоянных α_i на всем исследованном температурном интервале (рис. 5). Порядки для $K_H^{0,8}$ и $K_H^{0,5}$ оказались сильно зависящими от температуры. Ниже представлены измеренные значения парциальных порядков наблюдаемой константы скорости $K_H^{0,8}$ по полной концентрации $[M]$ ($\alpha_M d \ln K_H / d \ln [M]$), мольной доле CO ($\alpha_{CO} d \ln K_H / d \ln \xi_{CO}$) и мольной доле N₂O ($\alpha_{N_2O} d \ln K_H / d \ln \xi_{N_2O}$).

Интервал температур	α_M	α_{CO}	α_{N_2O}
1515—1667	2,26	0,67	0,07
1667—1923	0,84	0,45	0,43

Обсуждение результатов

Наблюдаемое экспериментально автоускорение реакции N_2O с CO может быть обусловлено цепными, тепловыми и энергетическими (неравновесными) факторами. В схеме реакций (1)—(4) нет возможности осуществления цепной реакции с участием исходных реагентов. Возникновение цепей за счет примесей в настоящих условиях крайне маловероятно из-за тщательной очистки смесей. Тепловой разогрев системы также не может обеспечить наблюдаемое в опытах автоускорение. Действительно, например, в смеси D разогрев термализованных степеней свободы на уровне $\alpha=0,5$ составляет в среднем $110-120^\circ$. Это составляет около 75% от максимального адиабатического разогрева газа. При $T \sim 1750$ К и эффективной энергии активации ~ 46 ккал/моль тепловое ускорение на уровне $\alpha=0,5$ не должно превышать множителя 2. Из рис. 2 видно, что K_n возрастает примерно в 10 раз. В среднем на уровне $\alpha=0,5$ превышение K_n над равновесным значением составляет не менее порядка. Величина превышения K_n над равновесным значением зависит от состава смеси, температуры и глубины протекания реакции.

Естественное объяснение экспериментальных результатов можно получить в рамках ранее высказанной концепции об осуществлении энергетического автоускорения с участием частиц со сверхравновесным запасом внутренней энергии (например, N_2 или CO_2). В принципе можно ожидать автоускорения как за счет колебательной, так и электронной энергии продуктов экзотермических стадий. Имеющийся экспериментальный материал пока не позволяет выделить влияние каждого из факторов. С нашей точки зрения более вероятно проявление колебательной энергии, однако выяснение возможной роли электронно-возбужденных молекул CO_2^* , которые могут возникать в реакции (4), нуждается, по видимому, в специальном исследовании.

Колебательно-возбужденные молекулы N_2 и CO_2 могут появляться в экзотермических стадиях (2)—(4). Передача колебательной энергии в процессе $V-V$ -обмена от этих частиц на N_2O и CO , как известно, весьма эффективна [1, 3] и может увеличить наблюдаемую скорость реакции как по диссоциативному, так и по обменному (стадия (3)) каналу. Прямое указание на возникновение колебательной неравновесности следует из измерений колебательной температуры (рис. 6).

Куполообразный характер температурной зависимости K_n на уровне $\alpha=0,5$ (см. рис. 3, б) хорошо коррелирует с поведением отношения $T_{кол}/T_0$. Подтверждением энергетической неравновесности в системе могут служить также измерения величины Q (см. рис. 2), которые на

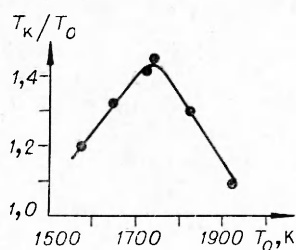


Рис. 6. Температурная зависимость колебательного разогрева молекулы N_2O в смеси E, $\alpha=0,5$.

уровне $\alpha=0,5$ значительно меньше равновесных значений. Можно показать, что если в ходе реакции выполняется квазистационарность по колебательной энергии реагентов, то измеряемая величина Q должна равняться равновесному значению независимо от характера ее начального распределения по продуктам экзотермических стадий. Таким образом, уменьшение Q по сравнению с равновесным значением следует отнести за счет того, что реакция протекает со сверхравновесным колебательным возбуждением и квазистационарность по колебательной энергии не выполня-

¹ Если учесть измеренный равновесный разогрев на уровне $\alpha=0,5$, отношение $T_{кол}/T_0$ следует уменьшить примерно на 5—10%. Эта поправка лежит в пределах ошибки измерений.

ется. Как отмечалось выше, поступательный разогрев на уровне $\alpha=0,5$ составляет около 75% от адиабатического равновесного разогрева, что также согласуется с предположением о неравновесном характере реакции.

Как можно видеть из рис. 3, б, поведение K_n на уровне $\alpha=0,5$ не может быть описано аррениусовской зависимостью. Эффективная наблюдаемая энергия активации E_n реакции в интервале $T=1500-1800$ К переменна, на отрезке $T=1500-1650$ К $E_n \approx 87$ ккал/моль, а при дальнейшем повышении начальной температуры уменьшается и становится даже отрицательной. Этот факт хорошо иллюстрирует то обстоятельство, что в неравновесных условиях наблюдаемая константа скорости зависит не только от поступательной, но и от колебательной температуры.

Рассмотрим поведение наблюдаемых порядков скорости реакции по концентрации компонентов смеси. Для начальной стадии реакции, меру скорости которой приближенно задает величина τ (см. рис. 6), получается отрицательная зависимость от мольной доли N_2O и относительно слабая зависимость от концентрации CO . Такая зависимость не согласуется с допущением о равновесном протекании реакции с тепловым автоускорением. Вместе с тем ясно, что отклонения от равновесия на начальных стадиях реакции не могут быть большими, поэтому анализ поведения τ заслуживает специального рассмотрения.

Наблюдаемый порядок скорости реакции на уровнях $\alpha=0,8$ и $0,5$ (см. рис. 3) не удается описать постоянными величинами на всем исследованном температурном интервале, и, кроме, того, порядки на разных стадиях реакции заметно различаются между собой. Таким образом экспериментально обнаружена зависимость наблюдаемых парциальных порядков скорости от глубины протекания реакции и от температуры.

Отмеченный факт также не удается объяснить в рамках чисто теплового или цепного (материального) автоускорения, и поэтому целесообразно поставить вопрос, насколько концепция о неравновесном протекании реакции может, хотя бы качественно, описать наблюдаемые порядки скорости.

Можно показать, что если реакция протекает равновесно и может быть описана стадиями (1)–(4), то соответствующие равновесные значения α'_i должны лежать в интервалах

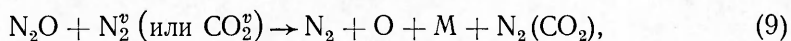
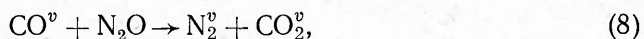
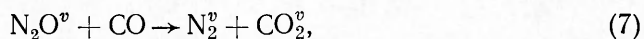
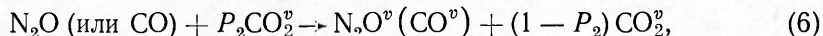
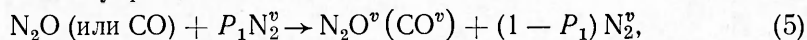
$$\begin{aligned} 0,83 &\leq \alpha'_M \leq 1, \\ 0 &\leq \alpha'_{N_2O} \leq 0,17, \\ -0,17 &\leq \alpha'_{CO} \leq 1. \end{aligned}$$

В исследуемом диапазоне температур и плотностей $\alpha'_M = 1$, $\alpha'_{N_2O} = 0$, $\alpha'_{CO} \cong \cong 0,4$.

Из сопоставления с экспериментальными данными (см. рис. 6 и вывод) видно, что наиболее значительно отличаются от равновесных значения α_M и α_{N_2O} . Для объяснения наблюдаемых значений α_M в неравновесную кинетическую схему, по-видимому, надо включить либо тримолекулярную стадию образования возбужденных частиц, либо мономолекулярный процесс увода энергии из активных типов колебаний. К сожалению, в настоящее время нет возможности указать относительный удельный вклад отдельных типов колебаний молекул в процесс продолжения активационного барьера как обменной, так и диссоциативной реакции. Будем для простоты полагать, что в молекуле N_2O есть некоторый выделенный тип колебаний, ответственный за оба канала реакции (такие возбужденные молекулы ниже обозначаются N_2O^*), остальные

моды колебаний будем считать неактивными и обозначать \widetilde{N}_2O .

Таким образом, кроме реакций с образованием N_2^v и CO_2^v в стадиях (2)—(4), необходимо принять во внимание процессы энергообмена и реакции с участием возбужденных молекул. Запишем схему основных стадий в наиболее упрощенном виде²



Стадия (10) представляет внутримолекулярный переход энергии с активных типов колебаний N_2O^v на неактивные \widetilde{N}_2O , которые для простоты можно считать быстрорелаксирующими. Под N_2O^v и CO^v следует понимать молекулы, запас энергии которых достаточен для преодоления активационного барьера (для простоты энергетические барьеры диссоциативного и обменного каналов реакции считаются одинаковыми), P_i — доля энергии колебательно-возбужденных N_2 или CO_2 , достаточная для активации исходной молекулы (N_2O или CO). В такой записи схема реакций (1)—(12) представляет собой энергетически разветвленный процесс.

В рамках предложенной схемы можно показать, что наблюдаемая скорость реакции может быть существенно выше равновесной. Чтобы получить соотношения для наблюдаемых порядков скорости, принимается допущение о квазистационарности по атомам O и всем колебательно-возбужденным частицам. Здесь не приводятся получающиеся соотношения из-за их громоздкости, а также из-за того, что выполнимость квазистационарности далеко не очевидна в условиях проведенных экспериментов. В результате такого анализа удается обнаружить, что наблюдаемый порядок α_M в неравновесных условиях всегда должен быть больше равновесного, а величины α_{N_2O} и α_{CO} могут быть как больше, так и меньше равновесных значений в зависимости от соотношения между константами скоростей обмена с участием N_2^v и CO_2^v (для α_{N_2O}) и скоростей диссоциативного и обменного каналов в неравновесных условиях (для α_{CO}). Близость наблюдаемых значений α_{CO} к равновесным согласуется с допущением о том, что в неравновесных условиях диссоциативный и обменный каналы расходования N_2O ускоряются примерно одинаково, и соотношение скоростей реакции по этим каналам остается неизменным.

Представленные экспериментальные данные достаточно определенно показывают, что реакция N_2O с CO не может быть описана в рамках простой равновесной схемы (1)—(4). Сложный характер реакции можно согласовать с предположением о важной роли возбужденных молекул, возникающих в ходе реакции и меняющих ее макроскопические параметры. Измерения энергетических характеристик реагирующей си-

² Полная схема стадий должна включать процессы активации молекул при столкновениях, реакции активных молекул (диссоциация и обменная реакция), обмен энергией и колебательно-поступательную релаксацию. Такая схема трудно обозрима и мало пригодна для анализа из-за отсутствия сведений о скоростях процессов с участием высоковозбужденных молекул.

стемы ($T_{\text{кол}}$ и Q) подтверждают предположение о возникновении неравновесия в ходе реакции.

Для более детального описания кинетики реакции N_2O с CO необходимы данные о равновесной константе скорости обменной реакции (3), вероятности образования возбужденных продуктов, о степени влияния колебательной энергии на процесс преодоления активационного барьера реакции (3).

Поступила в редакцию
19/IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика химических газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
2. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М., «Наука», 1976.
3. Физическая химия быстрых реакций. М., «Мир», 1976.
4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ. 1973, 14, 3.
5. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 1121; 1973, 210, 1127.
6. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ, 1972, 13, 829.
7. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Докл. АН СССР, 1973, 212, 1138.
8. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1976, 12, 6, 906.
9. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1974, 10, 5, 623.
10. Р. И. Солоухин. Докл. АН СССР, 1970, 194, 1, 143.
11. L. I. Drummond. Austr. J. Chem., 1968, 21, 2631.
12. M. C. Lin, S. H. Bauer. J. Chem. Phys., 1969, 50, 3377.
13. D. Milks, K. A. Matula. XV-th Symposium (International) on Combustion, August, 1972.
14. Л. З. Румшинский. Математическая обработка результатов эксперимента. М., «Наука», 1971.

К РАСЧЕТУ ГОРЕНИЯ ПОРИСТОЙ ЧАСТИЦЫ

А. М. Головин, В. Р. Песочин

(Москва)

Одним из перспективных топлив для крупных базовых МГД-электростанций является уголь [1], сжигаемый в камерах сгорания циклонного типа, работающих на подогретом воздухе со значительным кислородным обогащением, при температуре 3000 К и давлении 10 ата. В связи с этим возникает необходимость изучения взаимодействия пористых углеродных частиц с кислородсодержащими газами, в частности с двуокисью углерода.

Результаты экспериментального изучения взаимодействия углекислоты с углеродом в области высоких температур и давлений представлены в работах [2, 3]. Эксперименты проводились на сферических частицах углерода с начальным диаметром 1,25 и 1,5 см, что примерно соответствует размерам частиц угольной дробленки, которую можно непосредственно сжигать в циклонных топках [4]. Реакция происходила в слое толщиной порядка 100 мкм, непосредственно прилегающем к поверхности. Это обстоятельство позволяет при теоретическом описании процесса ограничиться рассмотрением выгорания в одномерной постановке.