

8. W. Bartknecht. Berichte über Untersuchungen zur Frage der Explosionsdruckentlastung brennbarer Stäube in Behält. TS/3, Bt/cg., 1974.
9. H. F. Coward, G. W. Jones. US Bur. Mines Bull., 1952, 503.
10. M. G. Zabetakis. US Bur. Mines Bull., 1965, 627.
11. L. A. Lovachev, V. S. Balkin a. o. Combustion and Flame, 1973, 20, 259.
12. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1971, 17, 275.
13. W. Ishihama, H. Enomoto. Combustion and Flame, 1973, 21, 177.
14. W. Ishihama, H. Enomoto. J. Japan Society of Safety Eng., 1975, 14, 195.
15. K. N. Palmer, P. S. Tonkin. Inst. Chem. Eng. Symposium Series No 25, London, 1968, 66; Combustion and Flame, 1971, 17, 159.
16. Л. А. Ловачев. ФГВ, 1976, 12, 2, 307.
17. М. Г. Годжелло. Взрывы промышленных пылей и их предупреждение, М., Изд. МКХ РСФСР, 1952.
18. Пожарная опасность веществ и материалов. Справочник. Под ред. И. В. Рябова. М., Стройиздат, 1966.
19. Временная инструкция по определению нижнего предела воспламенения аэрозвесей, № 20—65. М., ЦНИИПО, 1966.
20. Г. Т. Земский, В. В. Жуков.— В сб.: Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев, «Наукова думка», 1975.
21. В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев и др. ФГВ, 1975, 11, 6, 890.
22. L. A. Lovachev. Combustion and Flame, 1976, 27, 125.
23. ГОСТ 13919—68.
24. ГОСТ 11154—74.
25. R. P. Essenhigh. Combustion and Flame Propagation in Coal Systems; A Review, 16-th Symposium (International) on Combustion, 1976.

АКТИВАЦИОННЫЙ ПРЕДЕЛ СКОРОСТИ ОБМЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕАКЦИИ $N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$

И. С. Заслонко, Ю. К. Мукосеев, А. С. Лосев

(Москва)

В химические реакции вступают предварительно активированные реагенты. В процессе мономолекулярного распада удается наблюдать отдельно первичную релаксационную стадию установления квазистационарного распределения по колебательным уровням, которая отделена от вторичной стадии собственно распада активных молекул. Аналогичного явления для молекулярных обменных реакций наблюдать пока не удавалось. Более того, нет полной ясности в вопросе о том, какая форма энергии вносит преобладающий вклад в процесс преодоления активационного барьера. Из работ [1—3] вытекает, что доминирующую роль в этих процессах играет колебательная энергия, однако выводы

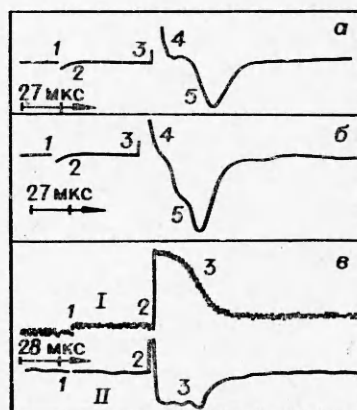
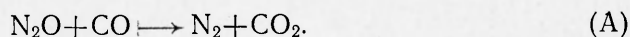


Рис. 1. Осциллограммы опытов. Градиент плотности, смесь I; а) температура за отраженной ударной волной $T=1715$ К; $[M]=2,11 \cdot 10^{-2}$ моль/л, б) $T=1805$ К; $[M]=1,305 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1, 3 — фронты падающей и отраженной волн соответственно, 2, 4 — зоны релаксации; 5 — зона реакции), в) I — сигнал поглощения N_2O . II — градиент плотности, смесь III, $T=1940$ К, $[M]=2,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1, 2 — фронты падающей и отраженной волн соответственно; 3 — зона реакции).

этих работ основаны на наблюдаемых зависимостях скорости реакции от парциальной концентрации компонентов смеси (в том числе и газ-разбавителя), т. е. являются довольно косвенными.

В настоящей работе описаны результаты наблюдения активационного предела скорости молекулярной обменной реакции



Опыты проводились на ударной трубе; описание установки и методик можно найти в [4]. Исследовались следующие составы смесей:

	N ₂ O	CO	Ar
I	2,5	25	72,5
II	9,56	2,45	87,99
III	2,64	2,64	94,72
IV	2,55	9,99	87,47
V	2,67	97,33	

В опытах измерялось поглощение света молекулами N₂O в области 2400 Å и градиент плотности с помощью лазерной шпирен-методики [4]. Образцы осциллограмм некоторых опытов приведены на рис. 1. Вслед за фронтом ударной волны регистрируется зона колебательной релаксации и затем зона энерговыделения. Обработка релаксационного участка осциллограммы дает величину времени колебательной релаксации $\tau_{\text{рел}} = 10 \pm 3$ мкс·атм. Это время относится к связанному ансамблю осцилляторов: молекулы CO и антисимметричные колебания N₂O (ν_3), обмен энергией между которыми осуществляется очень быстро [5].

Участки осциллограммы градиента плотности выше нулевой линии соответствуют росту плотности и понижению поступательной температуры T , участки ниже нулевой линии — нагреванию газа в результате экзотермических реакций. Естественно за продолжительность индукционного периода принять отрезок времени от фронта ударной волны до пересечения нулевой линии.

Сравним длительность периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ с продолжительностью времени колебательной релаксации (рис. 2). Отношение $\tau_{\text{инд}}/\tau_{\text{рел}}$ обнаруживает различное поведение в зависимости от состава смеси.

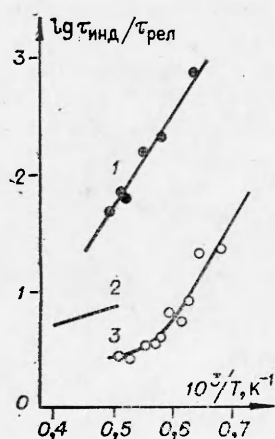
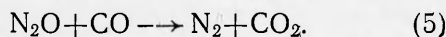
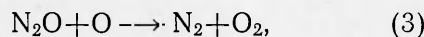
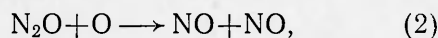
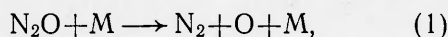


Рис. 2. Температурная зависимость $\tau_{\text{инд}}/\tau_{\text{рел}}$. 1 — смесь II; 2 — данные работы [6], N₂O/Ar=8/92, 3 — смесь I.

Смесь II имеет время колебательной релаксации $\tau_{\text{рел}} = 2$ мкс·атм, для смеси I $\tau_{\text{рел}} = 10$ мкс·атм. При относительно больших $\tau_{\text{инд}}/\tau_{\text{рел}}$ (достаточно низкие температуры) температурная зависимость практически одинакова для всех смесей. С увеличением температуры для смеси I зависимость $\tau_{\text{инд}}/\tau_{\text{рел}}$ плавно меняется и асимптотически стремится к «насыщению», а для смеси II температурная зависимость сохраняется постоянной. Аналогичная тенденция к «насыщению» наблюдается и на температурной зависимости длительности периода индукции, определенного по кривой поглощения света молекулами N₂O в области 2400 Å (рис. 3).

Наблюдаемое поведение $\tau_{\text{инд}}/\tau_{\text{рел}}$ естественно связать с активационным пределом скорости молекулярной обменной реакции (A). Действительно, смеси I и II сильно отличаются по величинам времен релаксации и по относительной роли диссоциативного и обменного каналов рас-

ходования N_2O . Химические процессы в смесях I и II описываются кинетической схемой



В смеси с избытком N_2O вклад обменной реакции невелик, и преобладающим является диссоциативный увод N_2O ; в смеси с избытком CO основной вклад дает реакция (5), что можно видеть из сравнения длительностей периода индукции в смесях разного состава (см. рис. 3). Практически разница в длительностях периода индукции в разных смесях обусловлена вкладом обменной реакции.

Из сравнения $\tau_{инд}$ в разных смесях видно, что обменный канал увода N_2O определяется степенью колебательного возбуждения. Действительно, когда достигается условие $\tau_{инд} \sim \tau_{рел}$ обменная реакция (5) практически не протекает, поскольку низка колебательная температура ансамбля осцилляторов $CO + N_2O (v_3)$, и величины $\tau_{инд}$ в разных смесях близки.

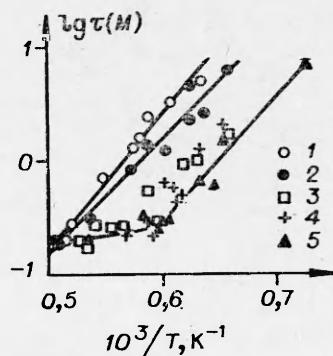


Рис. 3. Период индукции в реакции N_2O с CO, соответствующий $\alpha = (N_2O)/(N_2O)_0 = 0,9$. 1 — смесь II; 2 — смесь III; 3 — смесь IV; 4 — смесь I; 5 — смесь V.

Поступила в редакцию
30/XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
2. Т. Ваег, С. Н. Воуег. J. Am. Chem. Soc., 92, 4769, 1970.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1976, 12, 6.
4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. ФГВ, 1974, 10, 5.
5. P. Borrell, G. E. Millgard. J. Chem. Phys., 1972, 57, 1.
6. J. E. Dove, W. S. Nip, H. Teitelbaum. Proceedings of the Tenth International Shock Tube Symposium, Tokyo, 1975.

ПОПРАВКА

В № 6 за 1977 г. формулу на стр. 890 19 строка снизу следует читать так:

$$\theta_2 = -n + \frac{\zeta_2}{\sqrt{1 + \zeta_2^2}}$$