

пенях выгорания исходного  $\text{CS}_2$ . Это обстоятельство дает надежду на возможность экспериментального исследования кинетики образования конечных или промежуточных продуктов окисления в периоде индукции.

Авторы благодарны Ю. Л. Москвину за обсуждение условий возникновения теплового взрыва в разветвленно-цепной реакции.

Поступила в редакцию  
12/III 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Myerson, F. R. Taylor. JACS, 1953, **75**, 17, 4348.
2. W. P. Wood, J. Heicklen. J. Phys. Chem., 1971, **75**, 7, 861.
3. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. ФГВ, 1974, **10**, 1, 15.
4. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
5. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. А. Вайсберг и др. Органические растворители. М., 1958.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Наука, 1974.
8. F. J. Wright. J. Phys. Chem., 1960, **64**, 1648.
9. В. Н. Кондратьев. Изв. АН СССР, сер. хим., 1940, **4**, 501.

#### О МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ, ДОСТИЖИМЫХ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, С. И. Светличный,  
Ю. Б. Шекк, В. М. Васильев, В. Л. Тальрозе  
(Москва)

Об эффективности и качестве химических топлив обычно судят по их теплотворной способности по отношению к тому или иному окислителю. Такой подход, однако, не дает представления о температурах, получаемых при сжигании данного топлива. Между тем вопрос о максимальных температурах, принципиально достижимых в химических реакциях<sup>1</sup>, представляет определенный теоретический и практический интерес. В адиабатических условиях конечная температура продуктов химической реакции определяется тепловым эффектом реакции и теплоемкостью конечных продуктов при этой температуре [1, 2]. При этом необходимо учитывать, что при достаточно высоких температурах продукты реакции могут быть частично диссоциированы; это уменьшает эффективное энерговыделение и тем самым снижает достигаемую температуру продуктов сгорания. Для температур выше 4000К указанный эффект играет заметную роль, и часто именно прочность конечных продуктов реакции, а не калорийность топлива определяет адиабатическую температуру. Чем более прочными являются молекулы-продукты, тем более высокая температура может быть принципиально достигнута.

Цель настоящего сообщения — выяснение теоретических пределов для температур, достижимых химическим путем, а также выбор наилучших для получения высоких температур химических соединений и условий их сгорания. Насколько авторам известно, в таком виде в литературе этот вопрос ранее не обсуждался.

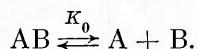
Из всех известных химических соединений наиболее прочные химические связи встречаются у двухатомных молекул [3], и, следовательно,

<sup>1</sup> Здесь не рассматривается вопрос о возможных локальных перегревах, например, во фронте ударных или детонационных волн.

при прочих равных условиях наибольшие температуры должны достигаться в тех реакциях, продуктами которых являются самые прочные из двухатомных молекул. (Двухатомные молекулы лучше многоатомных и своей более низкой теплоемкостью.)

Если известны теплоты сгорания, константы равновесия всех возможных химических реакций и теплоемкость всех компонентов, то для каждой конкретной химической системы можно рассчитать достигаемую адиабатическую температуру  $T_{\text{ад}}$ . Обычно это так и делают, ввиду громоздкости задачи используя ЭВМ. Оказывается, однако, возможным проводить приближенные вычисления  $T_{\text{ад}}$  по формулам, общим для любых химических реакций. Помимо открывающейся возможности быстрого подбора подходящих систем по простым критериям, такой анализ полезен еще и тем, что позволяет понять, как и в какой степени температура продуктов сгорания зависит от основных характеристик химического процесса.

Соотношение, связывающее адиабатическую температуру, тепловой эффект и прочность молекул-продуктов для реакций, продуктами которых являются двухатомные молекулы, может быть получено из следующих соображений. В простейшем случае, когда продукт реакции один — молекула AB, количество диссоциированного продукта определяется константой равновесия  $K_c$  реакции



По определению

$$K_c = \frac{[A][B]}{[AB]} = K_c^0 \exp\left(-\frac{E_{\text{дисс}}}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $E_{\text{дисс}}$  — энергия диссоциации AB. Вводя степень диссоциации

$$\xi = [A]/[AB]_0 = [B]/[AB]_0,$$

где  $[AB]_0$  — концентрация AB в отсутствие диссоциации, можно записать:

$$K_c = \xi^2/(1 - \xi) \cdot [AB]_0,$$

откуда

$$\xi = K_c/2[AB]_0 \cdot (\sqrt{1 + 4[AB]_0/K_c} - 1). \quad (2)$$

Тепло  $Q$ , выделяющееся в химической реакции (или вводимое в систему извне), затрачивается на нагрев молекул AB, на их диссоциацию и на нагрев образующихся атомов A и B. Поскольку  $c_p > c_v$ , то для достижения более высоких температур реакцию целесообразно проводить в замкнутом объеме ( $V = \text{const}$ ). Учитывая все сказанное, запишем уравнение теплового баланса:

$$Q = 2c_V^{(1)}[A]\Delta T + c_V^{(2)}[AB]\Delta T + \xi E_{\text{дисс}}[AB]_0, \quad (3)$$

где  $c_V^{(1)}$  и  $c_V^{(2)}$  — теплоемкости атомов и двухатомной молекулы соответственно. Если пренебречь зависимостью  $c_V^{(1)}$  и  $c_V^{(2)}$  от температуры, то, подставляя в (3)  $c_V^{(1)} = \frac{3}{2}R$ ,  $c_V^{(2)} = \frac{7}{2}R$ ,  $[A] = [B] = \xi[AB]_0$  и  $[AB] = (1 - \xi)[AB]_0$ , получаем

$$\tilde{Q} = (7 - \xi)/2 \cdot R\Delta T + \xi E_{\text{дисс}}, \quad (4)$$

где  $\tilde{Q} = Q/[AB]_0$  — тепловой эффект реакции (или количество введенной извне теплоты), отнесеный к молю продукта AB. Заменяя далее  $\Delta T = T - T_n \approx T(T_n \ll T)$  и деля обе части в (4) на  $E_{\text{дисс}}$ , получаем искомое соотношение в безразмерной форме

$$\frac{\tilde{Q}}{E_{\text{дисс}}} = \frac{7 - \xi(\theta)}{2} \theta + \xi(\theta) \quad (5)$$

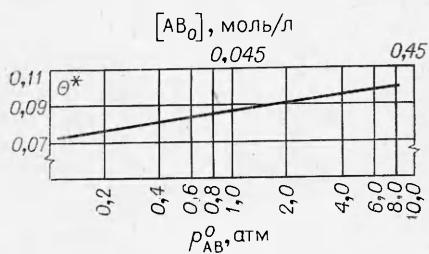
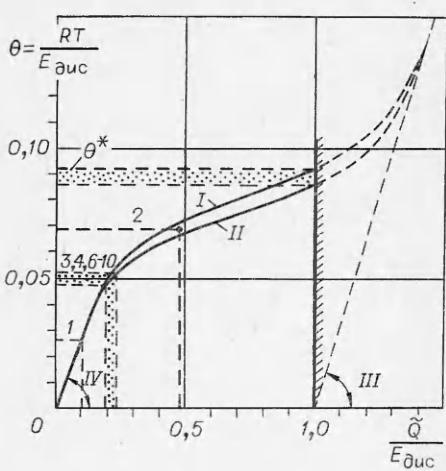


Рис. 2. Зависимость  $\theta^*$  от  $[AB]_0$ , рассчитанная по формулам (5) и (6) при  $K_c^0 = 2 \cdot 10^4$  моль/л ( $V = \text{const}$ ).

Рис. 1. Зависимость  $\theta = f(\bar{Q}/E_{\text{дисс}})$ , рассчитанная по формулам (5) и (6),  $K_c^0 = 0,4 \cdot 10^4$  (I) и  $2,0 \cdot 10^4$  моль/л (II) ( $V = \text{const}$ ) (цифры соответствуют номерам реакций из табл. 2, III —  $(2c_V^{(1)}/R)^{-1}$ ; IV —  $(c_V^{(2)}/R)^{-1}$ ).

где  $\theta = RT/E_{\text{дисс}}$ , а выражение  $\xi(\theta)$  получается после подстановки (1) в (2)

$$\xi(\theta) = \frac{\bar{K}_c^0}{2[AB]_0!} \exp\left(-\frac{1}{\theta}\right) \left( \sqrt{1 + \frac{4[AB]_0}{K_c^0} \exp\frac{1}{\theta}} - 1 \right). \quad (6)$$

Типичные значения предэкспоненциального множителя константы равновесия  $K_c^0$  могут быть вычислены по термодинамическим данным [4] и для большинства интересующих нас реакций лежат в диапазоне  $(0,4 \div 2,0) \cdot 10^4$  моль/л. На рис. 1 представлены результаты расчета по формуле (6) зависимости «приведенной» адиабатической температуры от «приведенного» энергозапаса  $\bar{Q}/E_{\text{дисс}}$  для концентраций  $[AB]_0 = 0,045$  моль/л (соответствующих давлению смесей 1,0 атм при  $T = 300$  К). Как видно из рис. 1, кривые  $\theta = f(Q/E_{\text{дисс}})$  имеют два линейных участка: один при малых значениях  $\bar{Q}/E_{\text{дисс}}$  с наклоном  $R/c_V^{(2)}$ , соответствующий разогреву молекулярных продуктов AB, и второй при очень больших значениях  $\bar{Q}/E_{\text{дисс}}$  с наклоном  $R/2c_V^{(1)}$ , соответствующий разогреву атомов A и B, получившихся при диссоциации AB. Между ними расположена область с очень большой эффективной теплоемкостью, обусловленной расходом энергии на диссоциацию продуктов.

Максимальная энергия, которая может быть выделена в химической реакции типа  $A + B \rightarrow AB$ , — это энергия диссоциации ( $E_{\text{дисс}}$ ) молекулы AB. Ясно, что такого максимального тепловыделения можно достичь лишь в реакциях рекомбинации атомов или в реакциях очень слабо связанных исходных молекул. Поэтому в качестве характеристики, определяющей максимально достижимую температуру в реакциях типа  $A + B \rightarrow AB$ , можно использовать величину  $\theta^* = \theta(\bar{Q}/E_{\text{дисс}} = 1)$ . Как видно из рис. 1, для любых молекул величина  $\theta^* = 0,086 \div 0,092$ , а соответствующая этим  $\theta^*$  максимальная теоретически достижимая температура

$$T^* = \theta^* \cdot E_{\text{дисс}}/R \quad (7)$$

является характеристикой молекулы-продукта (а не реакции) и пропорциональна ее энергии диссоциации. Заметим, что величина  $\theta^*$ , а следовательно, и  $T^*$  весьма слабо зависят от  $K_c^0$  (см. рис. 1) и, что особенно важно, от концентрации (давления) смеси (рис. 2). О характерных величинах  $T^*$  можно судить из следующих примеров: для CO ( $E_{\text{дисс}} = 256$  ккал/моль)  $T^* = 11500$  К; N<sub>2</sub> ( $E_{\text{дисс}} = 225$  ккал/моль) —  $T^* =$

$= 10\,000\text{K}$ ;  $\text{HF}$  ( $E_{\text{дисс}} = 135$  ккал/моль) —  $T^* = 6000\text{K}$ ;  $F_2$  ( $E_{\text{дисс}} = 37$  ккал/моль) —  $T^* = 1600\text{K}$  и т. д. Естественно, что рекордсменами в этом ряду оказались молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ , являющиеся, как известно [3], самыми прочными из всех известных молекул.

Однако, как уже упоминалось, реальные химические реакции всегда идут с тепловым эффектом, меньшим  $E_{\text{дисс}}$  (для реакций типа  $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightarrow 2\text{AB}$  — на сумму энергий связи в исходных молекулах  $\text{A}_2$  и  $\text{B}_2$ ). Это означает, что в реальных химических реакциях достигаемые температуры  $T_{\text{ад}}$  всегда будут ниже  $T^*$ . Как видно из рис. 1, тепловой эффект реакции «производительно» расходуется на разогрев продуктов до тех пор, пока

$$\tilde{Q}/E_{\text{дисс}} \leq 0,2. \quad (8)$$

При более высоких приведенных тепловыделениях (начиная с  $\tilde{Q} \approx 0,3 \cdot E_{\text{дисс}}$ ) эффективная теплоемкость системы становится в несколько раз выше, чем при малых  $\tilde{Q}/E_{\text{дисс}}$ , из-за больших расходов тепла на диссоциацию<sup>2</sup>, поэтому даже существенное увеличение тепловыделения мало изменяет  $T_{\text{ад}}$ .

Пользуясь рис. 1, можно теперь отобрать самые высокотемпературные химические реакции и оценить достигаемые в них адиабатические температуры продуктов. По признаку (7) претендентами на самые горячие среди газофазных реакций должны быть реакции, продуктами которых являются молекулы  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ . Кроме того, чтобы эти реакции действительно были самыми горячими, нужно потребовать, согласно (8), чтобы приведенные тепловыделения в них составляли не менее 45—50 ккал/моль. В наибольшей мере этим требованиям удовлетворяют реакции окисления соединений цианового ряда кислородом, озоном и окисью азота (табл. 1 и 2). Пламена этих реакций при  $p = \text{const}$  действительно известны как самые горячие. В табл. 1 представлены имеющиеся в литературе сведения о температурах, достигаемых в наиболее горячих пламенах при  $p = 1$  атм.

Как уже упоминалось, при проведении реакций в замкнутом объеме ( $V = \text{const}$ ) развивающиеся температуры должны быть выше, чем в соответствующих пламенах, приблизительно в  $c_p/c_v$  раз. Однако в отличие от пламен подобного рода данные о взрывах в замкнутом объеме, как расчетные, так и экспериментальные, в литературе практически отсутствуют. Помимо того, что такого рода сведения представляют несомненный самостоятельный интерес, они были нужны для сравнения получаемых по предлагаемому в настоящей работе методу величин  $T_{\text{ад}}$  с точными значениями. Поэтому были выполнены полные термодинамические расчеты адиабатических температур и составов продуктов для ряда высокотемпературных реакций при  $V = \text{const}$  на ЭВМ БЭСМ-6. Процессы ионизации при расчетах не учитывались.

Полученные результаты представлены в табл. 2, откуда видно, что оценки максимальных температур из рис. 1 находятся в разумном согласии с результатами полных термодинамических расчетов. Для тех реакций, в которых получаются разные, но сравнимые по прочности связи молекулы (например,  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$ ), при оценках в качестве  $E_{\text{дисс}}$  принималось значение для более слабосвязанной молекулы. Максимальные температуры, оцененные из зависимости  $\theta = f(Q/E_{\text{дисс}})$ , получаются несколько ниже температур, даваемых полным термодинамическим расчетом. Авторы связывают это с тем, что при выводе формул сделано пренебрежение зависимостью  $c_v$  от  $T$  и в качестве  $c_v$  было принято ее максимальное значение  $c_v = 7/2 \cdot R$ .

<sup>2</sup> В области  $\tilde{Q}/E_{\text{дисс}} \geq 0,3$  на диссоциацию конечных продуктов расходуется около 6/7 теплового эффекта реакции. При охлаждении эта энергия выделяется, замедляя скорость падения температуры.

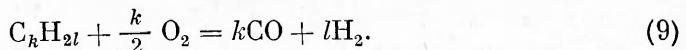
Таблица 1  
Температуры пламен некоторых высокотемпературных реакций  
( $p=1$  атм)

Номер реакций	Реакция	$Q$ , ккал/моль	Температура, К	Литература
1	$H + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	52	2963 * 2930 **	[5]
2	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	68	2433 * 2620 **	[5]
3	$C_{TB} + \frac{1}{2}O_2 = CO$	26	3323 *	[5]
4	$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$	106	3383 * 3370 **	[5]
5	$C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$	261	3500 *	[6]
6	$C_2N_2 + 2N_2O = 2CO + 3N_2$	165	4195 *	[7]
7	$H_2 + F_2 = 2HF$	128	4300 **	[8]
8	$C_2N_2 + NO_2 = 2CO + \frac{3}{2}N_2$	135	4640 *	[7]
9	$C_2N_2 + 2NO = 2CO + 2N_2$	168	4865 * 4850 * 4770 **	[7] [12] [12]
10	$C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$	126	4830 * 4500 **	[6,10] [6]
11	$C_2N_2 + \frac{2}{3}O_3 = 2CO + N_2$	151	5208 *	[11]
12	$C_4N_2 + 2O_2 = 4CO + N_2$	232	5261 *	[9]
13	$C_4N_2 + \frac{4}{3}O_3 = 4CO + N_2$	277,5	5516 *	[9]

\* Расчет.  
\*\* Эксперимент.

Проверка показала, что вполне разумные результаты получаются и в тех случаях, когда продуктами реакции являются трехатомные молекулы с той лишь разницей, что значения  $T_{ad}$  здесь получаются несколько выше точных адиабатических температур (в основном из-за большей теплопемкости трехатомных молекул-продуктов). При этом за величину  $\bar{Q}$  принимался тепловой эффект реакции, отнесенный к числу молей связей в молекулах-продуктах.

И наконец, необходимо подчеркнуть, что предлагаемый подход дает неудовлетворительные результаты в тех случаях, когда в реакции образуются молекулы существенно разной химической прочности. Эта ситуация характерна, например, для сравнительно горячих реакций окисления углеводородов:



В таких и других аналогичных случаях для получения разумных результатов намного более прочные молекулы CO следует рассматривать как инертный газ-разбавитель, диссоциацией которого при температурах ниже 5500К можно пренебречь. Если повторить все те рассуждения, которые были сделаны при выводе формулы (5), то для реакции (9) в тех же обозначениях получим

$$\frac{\partial}{F_{\text{дисс}}} = \frac{7 \frac{k+l}{l} - \xi(0)}{2} \theta + \xi(\theta), \quad (10)$$

где  $\bar{Q} = Q/l$  — тепловой эффект реакции, приведенный к молю менее

Таблица 2

Температуры и состав продуктов некоторых высокотемпературных реакций при  $V = \text{const}$ 

Номр реакц ции	Реакция	Оценка из рис. 1				Полный термодинамический расчет		
		$Q, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$E_{\text{длsc}}, \frac{\text{кал}}{\text{моль}}$	$Q, \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$	$T_{\text{ад}}, \text{К}$	исходное давление, атм	давление при $T_{\text{ад}}$ , К	состав продуктов взаима и концентрации* при $T_{\text{ад}}$ , моль/л
4	$\text{C}_{\text{тв}} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$	26,4	256	26,4	3840	0,67(O <sub>2</sub> )	10,77	4409 CO 2,97(-2); C 4,75(-5); O 4,75(-5) HF 3 16(-2)
2	$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	128,4	135	64,2	4725	1,0	22,53	4875 F 1,30(-2); H 1,03(-2); H <sub>2</sub> 3,38(-3)
3	$\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{N}_2\text{O} = 2\text{CO} + 3\text{N}_2$	165,4	225	33	4500	1,0	30,59	5144 N <sub>2</sub> 4,41(-2); CO <sub>2</sub> 3,92(-2); CN 4,94(-4); N 4,67(-4); O 4,00(-4); NO 1,4(-4); C 3,93(-5)
4	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{NO}_2 = 2\text{CO} + \frac{3}{2}\text{N}_2$	134,5	225	38,4	5060	1,0	36,26	5582 CO 4,34(-2); N <sub>2</sub> 2,24(-2); CN 4,01(-3); O <sub>2</sub> 0,76(-4); N <sub>2</sub> 4,5(-4); NO 1,75(-4); C 1,68(-4); CO <sub>2</sub> 3,06(-5)
5	$\text{C}_{\text{тв}} + \frac{4}{3}\text{O}_3 = \text{CO}$	37,7	256	37,7	5170	0,25(O <sub>3</sub> )	15,67	5639 CO 3,31(-2); O <sub>4</sub> ,01(-4); C 4,01(-4)
6	$\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2$	126,6	225	42	5630	1,0	32,59	5813 CO 4,31(-2); N <sub>2</sub> 1,11(-2); O <sub>4</sub> ,29(-3); CN 1,16(-3); N 1,44(-3); C 3,45(-4); NO 1,63(-4); CO <sub>2</sub> ,62(-5)
7	$\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{NO} = 2\text{CO} + 2\text{N}_2$	168	225	42	5630	1,0	29,00	5804 CO 2,85(-2); N <sub>2</sub> 2,85(-2); N <sub>4</sub> ,31(-3); O <sub>4</sub> ,40(-3); CN 1,03(-3); C 2,37(-4); NO 1,62(-4)
8	$\text{C}_n\text{N}_2 + 2\text{O}_2 = 4\text{CO} + \text{N}_2^{**}$	232	225	46,4	5850	—	—	—
9	$\text{C}_2\text{N}_2 + \frac{5}{3}\text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2^{***}$	151	225	50,3	6100	1,0	—	>6000 —
10	$\text{C}_4\text{N}_2 + \frac{4}{3}\text{O}_3 = 4\text{CO} + \text{N}_2^{**}$	277,5	225	55,5	6300	—	—	—

\* Знак С 2,97(-2) означает, что  $[\text{CO}] = 2,97 \cdot 10^{-2}$  моль/л.\*\* В справочнике [4] даны для C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> отсутствуют. \*\*\* В справочнике [4], на основе которого составлены наши программы, термодинамические данные для C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> даются только до 6000К.

прочных молекул, а степень диссоциации  $\xi(\theta)$  по-прежнему описывается выражением (6). Расчет по формуле (10) приводит к значениям  $T_{ad}$ , близким к получаемым при точном термодинамическом расчете реакций окисления углеводородов. Аналогичным образом могут быть получены и зависимости температуры сгорания химически активной смеси от ее разбавления инертным газом, а также при отступлении начального состава смеси от стехиометрии.

Следует отметить, что при оценках и расчетах, обсуждающихся выше, начальная температура смеси  $T_n$  считалась постоянной и малой. В то же время в химически активную смесь часть энергии можно ввести извне (в том числе и за счет тепла, выделяющегося в другой химической реакции). Характер зависимости  $T_{ad}$  от начального разогрева  $T_n$  также можно легко установить из зависимостей, данных на рис. 1, если под  $\bar{Q}$  понимать сумму теплового эффекта реакции и тепловой энергии предварительного нагрева реагентов. Если допускать начальный нагрев смеси, то теоретически конечная температура ничем не ограничивается.

В действительности же приходится, однако, учитывать реальные возможности получения сколь-нибудь стабильной смеси при повышенных температурах. Если говорить о наиболее высокотемпературных реакциях взрывного окисления соединений цианового ряда, то мыс полуострова цепного воспламенения смеси  $C_2N_2$  и  $O_2$  находится в районе  $900-1000^\circ C$  [13], а для смеси  $C_4N_2$  и  $O_2$  — всего лишь в районе  $100^\circ C$  [14]. При этом начальный разогрев смеси  $C_2N_2$  и  $O_2$  даже на  $700^\circ$  приводит к увеличению  $T_{ad}$  всего лишь на  $200^\circ$ ; для второй смеси возможное увеличение  $T_{ad}$  благодаря начальному разогреву смеси (или компонентов) и вовсе незначительно. В этом смысле начальный разогрев может быть намного более эффективным для реакции 1 (см. табл. 2 и рис. 1), для которой конечная температура возрастает практически на величину начального разогрева.

Заметим, что до сих пор говорилось лишь о газофазных реакциях как по исходным реагентам, так и по конечным продуктам (за исключением реакций твердого углерода). Поэтому в стороне остались реакции горения металлов ( $Mg$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Zr$  и т. д.), продуктами которых являются весьма прочные твердые окислы<sup>3</sup> металлов [3, 4], что должно приводить к весьма высоким температурам продуктов. При строгом рассмотрении этих, по существу гетерогенных, реакций требуется учет удельных теплот фазовых переходов как в исходных веществах, так и в продуктах, что может в принципе существенно влиять на тепловой баланс в системе. Если использовать в качестве  $Q$  приведенный к молю продуктов тепловой эффект этих реакций с учетом теплот фазовых переходов, то для оценки достижимых температур также можно пользоваться зависимостью  $\theta(\bar{Q}/E_{disc})$  из рис. 1. Как показали такие оценки, которые сравнивались с результатом выполненных нами полных термодинамических расчетов, адиабатические температуры в самых горячих из этих реакций близки к  $6000 K$ . Наибольшая адиабатическая температура ( $5923 K$ ) достигается в реакции сгорания твердого  $Zr$  в кислороде при  $p_0 = 5$  атм ( $V = \text{const}$ ). Однако в отличие от газофазных реакций взрывного окисления циановых производных, где высокие температуры продуктов достаточно легко реализуются, гетерофазные реакции окисления металлов идут столь медленно (по сравнению со скоростью теплоотвода), что реально достижимые при сгорании проволочек  $Zr$  в  $O_2$  температуры не превышают  $4500K$  [16].

<sup>3</sup> Хотя энергия связи в моноокислах металлов существенно ниже, чем у  $CO$  или  $N_2$ , в твердом окисле прочность связи между элементами оказывается выше из-за того, что в твердом теле каждый атом химически связан с несколькими атомами, а не с одним, как в двухатомных молекулах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Льюис, Г. Эльб. Горение, пламя и взрывы в газах. М., Мир, 1968.
2. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кипетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1973.
3. Л. В. Гурвич и др. Энергии химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М., Наука, 1974.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. R. Maurodinian, H. Boiteux. Flame Spectroscopy. N. Y. Wiley, 1965.
6. J. Janin, A. Bouvier. Spectrochim. Acta, 1964, 20, 1787.
7. C. S. Stokes, R. P. M. Wergler et al. Ind. Eng. Chem., 1960, 52, 75.
8. R. H. Wilson, G. B. Conway et al. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5514.
9. A. D. Kirschenbaum, A. V. Gross. J. Am. Chem., 1956, 78, 2020.
10. M. Aillet, A. van Tiggelen. Bull. Soc. Chim. Belges, 1968, 77, 433.
11. A. G. Streng, A. V. Gross. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 5583.
12. J. G. Gros, A. Bouvier. Combustion Flame, 1971, 16, 205.
13. H. James. Rev. Inst. Franc. Retrole Ann. Combust. Ziguides, 1957, 12, 1241.
14. Е. Б. Гордон, С. Е. Наливайко, В. С. Павленко. Кипетика и катализ, 1978, 19, 813.
15. Е. А. Еремин, Е. Т. Махров и др. Приборы и техника эксперимента 1974, 4, 164.

## ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ С ТЕЛЕСКОПИЧЕСКИМ РЕЗОНАТОРОМ

Г. И. Козлов, И. К. Селезнева

(Москва)

Использование неустойчивых резонаторов в лазерных системах имеет ряд преимуществ, связанных с возможностью однородного заполнения излучением больших объемов и получения излучения высокой направленности. В лазерах с большим объемом активной среды, как, например, в газодинамических, широкое применение нашли телескопические резонаторы, образованные двумя цилиндрическими или сферическими зеркалами с общим фокусом. Анализ энергетических характеристик лазеров обычно проводится на основе совместного решения балансных кинетических уравнений и уравнений переноса излучения. Важная особенность неустойчивых резонаторов состоит в том, что поле генерации в них хорошо описывается в рамках геометрического приближения [1].

Методика и некоторые результаты расчета эффективности неустойчивого телескопического резонатора газодинамического лазера (ГДЛ) на  $\text{CO}_2$  в геометрическом приближении опубликованы в работах [2,3]. В [4,5] выполнено аналитическое исследование эффективности неустойчивого резонатора с цилиндрическими зеркалами в одномерном приближении. Из имеющихся в литературе немногочисленных данных о характеристиках ГДЛ с телескопическими резонаторами можно получить лишь самые общие представления об их эффективности. Более подробное рассмотрение представляет несомненный интерес в связи с практической необходимостью выбора параметров резонаторов для конкретных режимов работы ГДЛ.

В настоящей работе проведен анализ энергетических характеристик ГДЛ с телескопическим резонатором на пятикомпонентной смеси  $\text{CO}_2$ — $\text{N}_2$ — $\text{CO}$ — $\text{H}_2\text{O}$ — $\text{H}_2$ , исследована зависимость эффективности и мощности от параметров резонатора и потока, обсуждаются оптимальные условия работы такого типа лазеров.