

сдвигается в сторону образования ClO_4^- . Скорость реакции окисления в детонационной волне резко падает.

Авторы благодарны В. М. Райковой за интерес, проявленный ею к причинам различий между НСД и ВСД, стимулировавший объяснение, приведенное в работе, и В. А. Коробану за участие в обсуждении кинетических особенностей распада перхлоратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дремин А. Н., Савров С. Д., Трофимов В. С. и др. Детонационные волны в конденсированных средах.— М.: Наука, 1970.
2. Дубовик А. В., Боболев В. К. Чувствительность жидких взрывчатых систем к удару.— М.: Наука, 1978.
3. Kondrikov B. N.— In: Shock Waves, Explosions and Detonations. Progress in Astronautics and Aeronautics. V. 87. 1983.
4. Анников В. Э., Борзых М. Н., Кондриков Б. Н. и др. Тр. МХТИ, вып. 104, 1979.
5. Анников В. Э., Кондриков Б. Н., Корнеев С. А.— В кн.: Детонация.— Черноголовка, 1981.
6. Fujiwara S., Kusakabe M., Shiino K.— In: Sixth Symp. (Intern.) on Detonation. V. 2. 1976.
7. Kusakabe M., Fujiwara S., Shiino K. Kogyo Kagaku, 1979, 40(2), 117.
8. Зельдович Б. Я. Теория горения и детонации газов.— М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
9. Кондриков Б. П., Райкова В. М., Самсонов Б. С. ФГВ, 1973, 9, 1, 84.
10. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1966.
11. Козак Г. Д., Кондриков Б. Н., Старшинов А. В. Тр. МХТИ, вып. 104, 1979.
12. Jacobs P. W. M., Whitehead H. M. Chem. Rev., 1969, 69, 551.
13. Hisatsune I. S., Linnehan D. G. J. Phys. Chem., 1970, 74, 23, 4091.
14. Taylor J. Detonation in condensed explosives.— Oxford, 1952.
15. Стесик Л. Н., Акимова Л. Н. ЖФХ, 1959, 33, 8, 1762.
16. Кондриков Б. Н., Козак Г. Д., Обломский В. Б. и др. ФГВ, 1987, 23, 2, 83.
17. Кондриков Б. П., Сумин А. Н. ФГВ, 1987, 23, 4, 114.

Поступила в редакцию 29/XII 1986,
после доработки — 25/V 1987

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ Cl_2 ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ Cl В СВЕРХЗВУКОВЫХ СОПЛАХ

И. А. Измайлов, Л. А. Кернажицкий, В. А. Кочелап,
В. В. Наумов, М. Т. Шпак
(Киев)

Настоящая работа развивает спектрально-кинетические исследования рекомбинации атомов Cl [1—3], в которых на основании измерений излучательной и поглощательной способности молекулярного Cl_2 , нагретого в падающей и отраженной ударных волнах (УВ) и охлаждаемого в адиабатически расширяющихся сверхзвуковых потоках, построена теоретическая модель. Она объясняет результаты экспериментов, и с ее помощью выявлены важные особенности электронно-химической и колебательной кинетики (ЭКК) Cl_2 : 1) высокая степень «ветвления» рекомбинации в электронно-возбужденные состояния (ЭВС) $^3\Pi$ -мультиплета Cl_2 ; 2) слабое тушение этих ЭВС другими частицами (Cl , Cl_2 , Ar); 3) быстрая $V-T$ -деактивация колебательно-возбужденных молекул $\text{Cl}_2(v)$. Однако в [1—3] практически не варьировали параметры торможения перед соплом ударной трубы: $T_0 = 2600 \div 3300$ К, $p_0 = 15 \div 20$ атм.

В данной работе впервые проведено количественное исследование кинетики излучательной рекомбинации атомов Cl в сверхзвуковых соплах при $T_0 = 3000 \div 5500$ К, $p_0 = 20 \div 70$ атм. Показано, что найденные характеристики ЭКК Cl_2 хорошо описывают наблюдаемую интенсивность

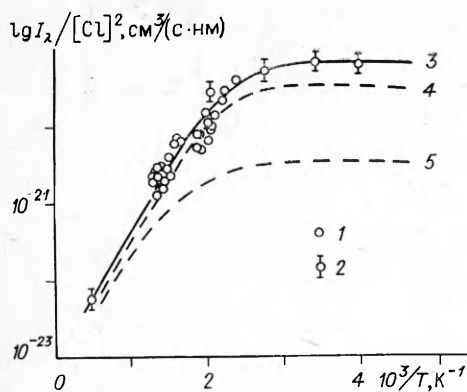


Рис. 1. Температурная зависимость эффективной константы скорости фоторекомбинации атомов Cl для спектрального диапазона 1008 ± 8 нм.

1 — по данным экспериментов настоящей работы; 2 — эксперимент [2]; 3—5 — по результатам численного моделирования при $h_0/\eta = 10^{-13}$ (3), 10^{-12} (4) и 10^{-11} см³/с (5).

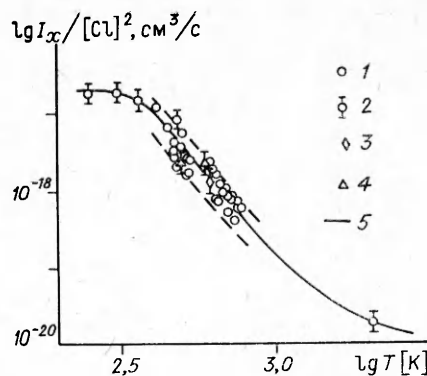


Рис. 2. Температурная зависимость интегральной эффективной константы скорости фоторекомбинации атомов Cl для спектрального диапазона 550—1250 нм.

1 — результаты данной работы; 2 — [2]; 3 — [3]; 4 — [1]; 5 — по результатам численного моделирования, — — — границы $\pm 50\%$ интервала разброса опытных данных.

ИК-хемилюминесценции во всем исследованном интервале температур, давлений и степени разбавления Cl_2/Ar . Опытные данные обобщены в виде температурных зависимостей спектральной и интегральной эффективных констант фоторекомбинации $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2 + h\nu$ через оптически активное ЭВС $\text{Cl}_2(^3\Pi_{0+u})$ в диапазоне длин волн $\lambda = 550 \div 1250$ нм и $T = 250 \div 2050$ К.

Методика исследования. Эксперименты выполнялись на импульсной газодинамической установке с однодиафрагменной ударной трубой, в отражающем торце которой устанавливалась сопловая секция, позволяющая проводить многоканальную спектроскопическую диагностику газа. Применялось плоское клиновидное сопло с высотой критического сечения $h_* = 0,18$ мм, радиусом скругления дозвуковой части $R = 1,3$ мм, углом раскрытия сверхзвуковой части $\theta = 30^\circ$. В качестве рабочего газа использовались чистый Cl_2 и смеси $\text{Cl}_2:\text{Ar} = 1:1$ и $1:2$. Хемилюминесценция диссоциированного хлора в сопле измерялась на разных дистанциях $x = 3 \div 7$ мм от критического сечения. Спектральный интервал ближнего ИК-диапазона, соответствующий фоторекомбинации атомов Cl через ЭВС $\text{Cl}_2(^3\Pi_{0+u})$, выделялся интерференционным светофильтром с $\lambda = 1008$ нм и полосой пропускания $\Delta\lambda = 16$ нм.

Обратная кинетическая задача решалась по математической модели, описывающей изучаемое течение в квазистационарном квазиодномерном приближении с учетом взаимосвязи процессов диссоциации — рекомбинации и колебательной релаксации и влияния вязких эффектов в химически неравновесном пограничном слое на каталитических стенках сопла. Варьированием характеристик ЭКК Cl_2 добивались наилучшего согласия расчетных и измеренных значений излучательной способности газа в исследуемом спектральном интервале $\Delta\lambda$. Более подробно особенности методики проведения физического и вычислительного эксперимента изложены в [4—3].

Обсуждение результатов. На рис. 1 и 2 представлены результаты экспериментов настоящей работы в совокупности с результатами измерений ИК-хемилюминесценции Cl_2 , проведенными ранее в соплах с $h_* = 0,11$ мм, $R = 3$ мм, $\theta = 30^\circ$ [2], $h_* = 1,15$ мм, $\theta = 60^\circ$ [3] и в канале за решеткой микросопел с $h_* = 0,25$ мм, $R = 1,37$ мм, $\theta = 30^\circ$ [1]. Эти данные приведены в виде значений абсолютной интенсивности излучения Cl_2 , спектральной I_λ и интегральной $I_x = \int_{550 \text{ нм}}^{1250 \text{ нм}} I d\lambda$, отнесенных к

квадрату концентрации атомов Cl, т. е. в виде эффективных спектральной k_λ и интегральной $k_x = \int_{550 \text{ нм}}^{1250 \text{ нм}} k_\lambda d\lambda$ констант скорости хемилюминесценции Cl₂, поскольку брутто-процесс реакции $\text{Cl} + \text{Cl} \xrightarrow{(+M)} \text{Cl}_2 + h\nu$ в рассматриваемых условиях носит кажущийся двухчастичный характер и не зависит от плотности среды и сорта «третьих» частиц. В тех же координатах изображены результаты теоретических модельных расчетов для каждого набора T_0 , p_0 и степени разбавления Cl₂/Ar, реализуемых в эксперименте.

Согласие с данными измерений в соплах получено при следующих наиболее вероятных характеристиках ЭКК Cl₂: 1) эффективность атомов и молекул в процессе трехчастичной рекомбинации $k_r(M) = 6,3 \cdot 10^{-27} T^{-2,3} \exp(31/T) \text{ см}^6/\text{с}$; 2) время $V-T$ -деактивации Cl₂(v) на атомах Cl $p\tau_v(\text{Cl}) = 5 \cdot 10^{-8} \text{ атм} \cdot \text{с}$ (по теории Томпсона), тогда как $p\tau_v(\text{Cl}_2) = 1,2 \cdot 10^{-9} \exp(57 \cdot T^{-1/3}) \text{ атм} \cdot \text{с}$ и $p\tau_v(\text{Ar}) = 1,9 \cdot 10^{-9} \exp(48 \times T^{-1/3}) \text{ атм} \cdot \text{с}$ (по теории Ландау — Теллера); 3) доля актов рекомбинации в ЭВС Cl₂(³П) $\eta = 0,3$, а эффективность их тушения $k_q(M) = 0,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$. Радиационное время жизни ЭВС Cl₂(³П_{0+u}) $\tau_R(v' = 0) = 50 \pm 12 \text{ мкс}$ восстановлено измерениями в ударной трубе. Результаты численного моделирования подтвердили, что в условиях сильной диссоциации газа (80—90%) определяющую роль в процессах электронно-химической и колебательной релаксации молекул Cl₂ играют химически активные атомы Cl. Относительно процедуры согласования расчетов с измерениями отметим, что характеристики электронной кинетики η , $k_q(M)$ подобраны подгонкой хода температурной зависимости $k_\lambda(T)$, которая практически не зависит от характеристик химической и колебательной кинетики $k_r(M)$, $p\tau_v(M)$, а варьированием последних добились совпадения абсолютных величин I_λ и хода пространственного изменения $I_\lambda(x)$.

Как видно из рис. 1, зависимость $\lg k_\lambda$ от $1/T$ состоит из двух ветвей с изломом в области $T \approx 500 \text{ К}$. Статистическая обработка опытных данных для каждой из ветвей в форме Аррениуса методом наименьших квадратов привела к следующим температурным зависимостям: для $T = 2050 \div 500 \text{ К}$

$$k_\lambda = 10^{-22,98 \pm 0,22} \exp(3792 \pm 353/T) \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{нм}), \quad (1)$$

для $T = 500 \div 250 \text{ К}$

$$k_\lambda = 10^{-20,79 \pm 0,88} \exp(1087 \pm 149/T) \text{ см}^3/(\text{с} \cdot \text{нм}). \quad (2)$$

Теоретический анализ показывает, что в условиях интенсивной рекомбинационной накачки ЭВС Cl₂(³П) существуют два канала безызлучательного распада: редиссоциация на атомы и тушение. В области $T > 600 \text{ К}$ редиссоциация преобладает над тушением, устанавливается равновесие $\text{Cl} + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{Cl}_2(^3\text{П})$ и энергия активации хемилюминесценции должна соответствовать энергии активации процесса образования излучающего ЭВС Cl₂(³П_{0+u}) из диссоциированных состояний, т. е. $I_\lambda \sim \exp(3340/T)[\text{Cl}]^2$, что и наблюдается в эксперименте, согласно (1). В области $T < 400 \text{ К}$ доминирующим становится тушение $\text{Cl}_2(^3\text{П}) + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2(^1\Sigma_g^+) + \text{Cl}$, которое существенно снижает скорость хемилюминесценции, согласно (2). Укажем, что в экспериментах на струевой разрядной установке [4] при изучении кинетики послесвечения Cl₂ ($\lambda = 960 \pm 10 \text{ нм}$) для $T = 298 \div 430 \text{ К}$ получена аналогичная отрицательная температурная зависимость $k_\lambda \sim \exp[(1000 \pm 250)/T]$.

Для определения k_x (см. рис. 2) на основании измеренных I_λ использовались результаты проведенных ранее экспериментов по изучению спектрального распределения интенсивности $B-X$ -хемилюминесценции Cl₂ [1, 5], которые показали, что в широком диапазоне изменения тем-

температуры и давления среды форма спектра в интервале 550—1250 нм и положение максимума $\lambda_{\sim 11}^{\max}$ меняются не более чем на 20%. Аппроксимация опытных данных с учетом указанных изменений в спектральном распределении дала следующую температурную зависимость интегральной константы хемилюминесценции для $T = 2050 \div 300$ К: $k_x = 10^{-6,96 \pm 0,26} \cdot T^{-3,88 \pm 0,09}$ см³/с, погрешность $\Delta \lg k_x = \pm 0,16$. Эта формула хорошо согласуется с оценкой температурной зависимости $k_x \sim T^{-3,0 \pm 0,5}$ для $T = 298 \div 430$ К в экспериментах [4]. Что касается теоретической оценки абсолютного значения $k_x \sim 10^{-18}$ см³/с для $T = 300$ К в [6], то она является результатом применения неуточненных характеристик ЭКК Cl₂ и на порядок меньше полученной нами величины $k_x = (2,3 \pm 0,3) \times 10^{-17}$ см³/с.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белокриницкий И. С., Кочелап В. А., Кернажицкий Л. А. и др. Квантовая электроника, 1982, 9, 2, 298.
2. Кернажицкий Л. А., Носенко В. Е., Наумов В. В. и др. Хим. физика, 1985, 4, 8, 1120.
3. Кернажицкий Л. А., Кочелап В. А., Наумов В. В. и др. Письма в ЖТФ, 1985, 11, 14, 857.
4. Clyne M. A. A., Stedman D. H. Trans. Far. Soc., 1968, 64, 547, 1816.
5. Belokrinitskij N. S., Kernazitskij L. A., Shpak M. T. Chem. Phys. Lett., 1980, 72, 2, 199.
6. Курманалиева Г. Д., Шляпников Г. В., Шматов И. П. Оптика и спектроскопия, 1979, 46, 6, 850.

Поступила в редакцию 8/VI 1986

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОРАСПАДА СМЕСЕВОГО ОКИСЛИТЕЛЯ ИЗ НИТРАТОВ НАТРИЯ И БАРИЯ

В. А. Завадский, Ю. А. Моисеева, В. Д. Гладун,
Г. И. Ксандопуло, А. З. Исакова
(Алма-Ата)

Исследование термического разложения нитратов щелочных металлов с использованием системы отбора проб с газодинамическим молекулярным пучком и регистрацией продуктов распада времяпролетным масс-спектрометром показало, что термораспад этих нитратов происходит в газовой фазе через промежуточные радикалы [1]. В качестве конечных продуктов при этом зарегистрированы кислород, азот и оксид азота (см. рисунок, а).

Изучение разложения нитрата бария на той же установке показало образование тех же газообразных продуктов, что и при разложении нитрата натрия (см. рисунок, б), т. е. механизмы термораспада щелочноземельных и щелочных металлов близки. Однако если при нагреве смеси нитрата натрия с соединением, обладающим акцепторными свойствами поверхности, например оксидом алюминия, изменяется направление термораспада и в продуктах разложения увеличивается содержание кислорода и азота, а количество оксида азота уменьшается, то на процесс разложения нитрата бария оксид алюминия влияния не оказывает. Вероятно, это можно объяснить тем, что разложение нитрата натрия начинается одновременно с испарением, нитрат бария же сначала испаряется и лишь затем, если продолжается нагрев паров, разлагается. При этом продукты распада удаляются на значительное расстояние от оксида алюминия, и поэтому он не оказывает своего влияния на процесс разложения нитрата бария.

При термораспаде смеси нитратов натрия и бария (см. рисунок, в) количество образующегося оксида азота намного меньше, чем при раз-