

При взаимодействии Ti с O_2 [10] и Ta с N_2 [7] время диффузионного насыщения образцов меньше времени кинетических измерений, и здесь конечность размера образцов оказывала влияние на наблюдаемые кинетические закономерности.

В [10] отмечалось, что окисление Ti в экспериментах протекает по схеме: параболическое реагирование — линейное — параболическое. Для объяснения этого был предложен сложный гипотетический механизм. С позиций полученных в данной работе результатов это явление связано с образованием насыщенного твердого раствора по всему объему образца. Аналогичный случай имеет место при азотировании Ta [7].

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
6/IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Левинский. Диаграммы состояния металлов с газами. М., «Металлургия», 1975.
2. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
3. Соединения переменного состава. Под ред. Б. Ф. Ормонта. Л., «Химия», 1969.
4. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., «Высшая школа», 1967.
5. В. В. Гогосов, В. А. Полянский. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, 3, 137.
6. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев. ФММ, 1975, 40, 6, 1204.
7. K. Osthaugen, P. Kofstad. J. Less — Common, Metals, 1963, 5, 7.
8. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5.
9. С. Л. Харатян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. — В сб.: Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле. Минск, изд. БГУ, 1975.
10. P. Kofstad, P. B. Anderson, O. I. Krudtaa. J. Less — Common. Metals, 1961, 3, 89.
11. R. J. Wasilewsky, G. L. Kehl. J. Inst. Metals, 1954, 83, 3, 94.
12. J. Paidassi, R. LeDallion. Comptes rendus, 1971, 272—C, 3, 249.
13. F. Ceaisse, H. P. Koenig. Acta Met., 1956, 4, 650.

ОБ ИОНИЗАЦИИ АЗОТИСОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Г. С. Аравин, Ю. К. Карасевич, А. Н. Шумейко

Развитие экспериментальных и теоретических исследований элементарных процессов в химической кинетике — весьма актуальный вопрос. Особенно интересно исследование кинетики в неравновесных условиях.

В данной работе исследовалась кинетика возбуждения и ионизации на примере экзотермической реакции распада азотистоводородной кислоты HN_3 , которая удобна как источник атомов и радикалов, в реакциях между которыми возможно протекание процессов с участием свободных электронов, и как реагирующая система со сверхравновесным [1—4] возбуждением колебательных и электронных степеней свободы, что должно приводить к наибольшей вероятности образования сверхравновесных концентраций электронов. Распад HN_3 весьма экзотермичен (теплота реакции $Q=70$ ккал/моль) и протекает с четко выраженным периодом индукции [4], характерным для разветвленно-цепных процессов. В течение этой ранней части процесса физические условия — температура и плотность, состав реагентов — практически неизменны и поддерживаются при начальных значениях.

Исследование проводилось на ударной трубе в отраженных волнах в диапазоне температур 1100—1500 К при давлениях 0,5 и 1 атм с использованием смесей с аргоном, содержащих 1 и 2% HN_3 соответственно; толкающий газ — азот. Термодинамические параметры смесей за фронтом ударной волны рассчитывались на ЭЦВМ «Мир» в приближении одномерной теории ударной трубы. Необходимые данные взяты из [5, 6].

Ударная труба из нержавеющей стали X18H9T с внутренним диаметром 80 мм имела камеру высокого давления длиной 1850 мм и камеру низкого давления длиной 2956 мм, разделенные между собой алюминиевой диафрагмой. Для достижения хорошей воспроизводимости после наполнения камеры высокого давления до заданной величины толкающим газом, диафрагма при проведении опыта рассекалась по двум взаимно перпендикулярным направлениям (крестовине) ножами с помощью вмонтированного в ударную трубу приспособления. Камера низкого давления перед опытами откачивалась форвакуумным масляным насосом ВН-2 до остаточного давления $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Скорость натекания составляла не более 10^{-2} мм рт. ст./мин.

Скорость падающей ударной волны вдоль трубы измерялась с помощью боковых и торцевого датчиков давления на расстоянии 430, 430, 414 и 50,5 мм в направлении от диафрагмы к закрытому концу (торцу) трубы. Датчики изготовлены на основе пьезокерамики ЦТС-19 диаметром 3 мм. Скорость падающей ударной волны составляла $650 \div 840$ м/с. Усиленные сигналы с пьезодатчиков подавались на электронно-счетные частотомеры ЧЗ-33. Погрешность в измерении скорости составляла около 1%. Момент отражения ударной волны от закрытого конца трубы фиксировался осциллографом с помощью торцевого датчика давления.

В опытах (рис. 1) одновременно с торца регистрировались изменения ионизационного тока в режиме насыщения и с помощью фотоумножителей ФЭУ-60 3 и 9 интенсивности ультрафиолетового излучения возбужденных радикалов $\text{NH}^*(A^3\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma)$ в области $\lambda = (337 \pm 5)$ нм и излучения D-линии Na^* , присутствующего в качестве естественного загрязнения в ударной трубе, а также регистрация

сбоку с помощью ИК-приемника 2 инфракрасного излучения с длиной волны $\lambda = (4,67 \pm 0,09)$ мкм, соответствующего антисимметричному колебанию молекулы $\text{HN}_3(\nu_2)$. Временное разрешение канала ИК-излучения составляло не более 20 мкс.

Окна наблюдения диаметром 12 мм готовились из кварца КУ (в торце) или из флюорита (сбоку). Оптическая ось бокового окна находилась на расстоянии 10 мм от внутренней поверхности торца.

Монохроматизация УФ-излучения осуществлялась составным светофильтром 5 (из двух стекол БС-6 и УФС-2) с $\lambda_{\text{max}} = 335,7$ нм и полушириной

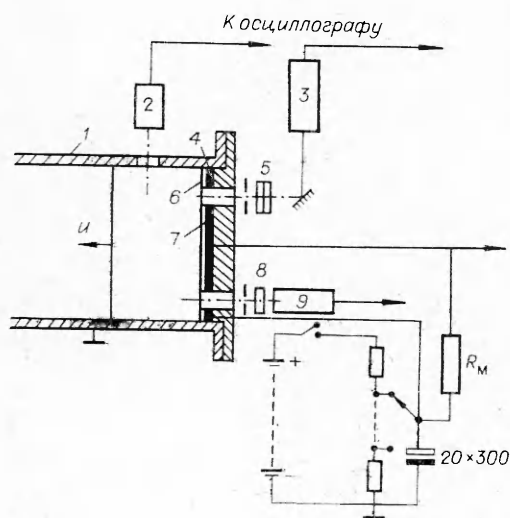


Рис. 1. Схема торцевой методики измерений.

¹ Здесь и далее посредством символов NH^* и Na^* обозначены возбужденные состояния $\text{NH}(A^3\Pi_u)$ и $\text{Na}(3^2P_{3/2})$.

полосы пропускания 7 нм, а монохроматизация излучения D-линии натрия — с помощью интерференционного светофильтра 8 с $\lambda_{\max} = 595$ нм и шириной полосы пропускания в середине максимума 12 нм.

Особенность экспериментов состояла в том, что измерения проводились в периоде индукции, и для повышения чувствительности использовалась торцевая методика (см. рис. 1), впервые предложенная в работе [5]. Исследуемые смеси нагревались так, чтобы не происходило существенных реакций за падающими ударными волнами и очень быстрых реакций за отраженными волнами.

Ионизационный ток регистрировался по методу насыщения. Положительный электрод состоял из диска 7 диаметром 30 мм (коллектор) с охранным кольцом 6, изолированным от коллектора и ударной трубы 1 тефлоновой прокладкой 4. На коллектор и охранный диск, изготовленные из нержавеющей стали X18H9T, подавался одинаковый положительный (относительно стенок заземленной трубы) потенциал, величина которого могла измениться от 0 до 320 В. Охранный диск позволило создать на расстоянии 20 мм от торца, где в условиях опытов образуется свыше 70% электронов, достаточно однородное электрическое поле. Объем нагретого газа, из которого на коллектор переносятся полем электроны, представлял собой цилиндр с основанием, равным площади коллектора, и длиной — от торца до отраженной ударной волны. Напряжение $V(t)$, снимаемое с масштабного сопротивления $R_m = 10$ кОм, регистрировалось осциллографом С1-18.

На основании исследования ионизации в пламенах [6—8] и ударных волнах [9] известно, что отрицательные заряды переносятся в основном электронами. Предполагается, что, быстро двигаясь к коллектору под действием электростатического поля, электроны не успевают рекомбинировать и не образуются в результате какого-либо вторичного процесса [10]. При этом условии в режиме тока насыщения все свободные электроны по мере их образования попадут на коллектор, и ток, снимаемый с коллектора, будет представлять собой ток насыщения: $i(t) = V(t)/R_m = e \cdot dN(t)/dt$ (e — заряд электрона, $dN(t)/dt$ — общая скорость образования электронов в упомянутом выше объеме за отраженной ударной волной). Последняя, согласно [10], может быть выражена как $dN(t)/dt = S n(t)$, где S — площадь коллектора, u — скорость отраженной ударной волны (см/с), $n(t)$ — концентрация электронов, которые образовались в слое газа, непосредственно прилегающем к торцевой поверхности, в отсутствие внешнего электрического поля и упомянутых выше рекомбинации и вторичных процессов, t — время после отражения ударной волны и одновременно время, в течение которого нагревается слой. Для принятых в опытах значений R_m и S получаем:

$$n(t) = 8,85 \cdot 10^{13} \cdot V(t) / u \text{ см}^{-3}. \quad (1)$$

Напряжение насыщения в условиях экспериментов, как это видно из вольт-амперной характеристики на рис. 2, составляет 150 В. Точки характеристики снимались на одном и том же режиме ($p = 1$ атм, $T = 1200$ К, состав смеси: 2% $\text{HN}_3 + 98\%$ Ar) при фиксированном времени от момента отражения ударной волны или при фиксированной величине интенсивности излучения NH^* , характеризующей определенную глубину превращения в ходе распада HN_3 . Для гарантии насыщения в более широком диапазоне экспериментальных ус-

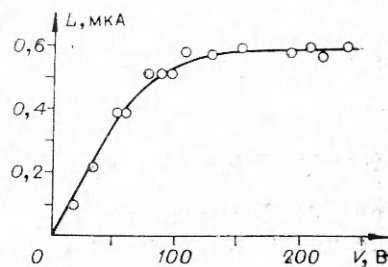


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика.

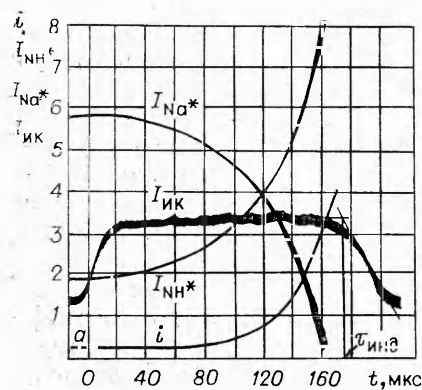


Рис. 3. Типичные регистрации ионизационного тока (i), ультрафиолетового излучения NH^* (I_{NH^*}), видимого излучения Na^* (I_{Na^*}), инфракрасного излучения $\text{HN}_3(\nu_2)$ ($I_{\text{ИК}}$).

a — момент прихода падающей ударной волны к торцу.

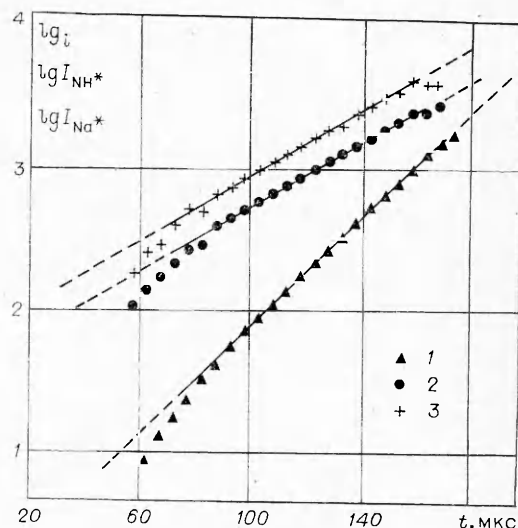


Рис. 4. Зависимость ионизационного тока i (1), излучения NH^* (2) и Na^* (3) от времени t .

ловий рабочее напряжение было принято равным 180 В.

На полученных осциллограммах с достаточной степенью точности может быть измерена величина напряжения в 0,05 мВ, что для $u = 10^4$ см/с соответствует, согласно (1), $n \approx 10^5$ см $^{-3}$. Это нижний предел измерения концентрации этим методом. Заметим, что нижний предел измерения концентраций электронов СВЧ-методом зондирования в наших условиях составляет 10^9 см $^{-3}$, а ВЧ-резонаторным методом — 10^7 см $^{-3}$ [11]. Как видно, торцевой метод на несколько порядков чувствительнее упомянутых методов. Метод тока насыщения в применении к стационарным пламенам [12, 13] измеряет только среднюю по объему скорость образования электронов, а торцевой метод, как это следует из соотношения (1), дает возможность измерять текущую скорость ионизации $q = dn(t)/dt$ в ходе реакций, протекающих на очень ранних стадиях периода индукции, что весьма важно для исследования кинетики.

Типичные регистрации ионизационного тока, излучения возбужденных радикалов NH^* и атомов натрия Na^* (в относительных единицах) приведены на рис. 3, а результат их обработки — на рис. 4. На рис. 3 приведена также регистрация ИК-излучения для определения периода индукции $\tau_{\text{инд}}$. Из этих рисунков видно, что ионизационный ток и интенсивности излучений NH^* и Na^* в период индукции экспоненциально возрастают, за исключением начального момента времени. Константы экспоненциального роста концентрации электронов α

$$n(t) = n_0 \exp \alpha t \quad (2)$$

и для интенсивности излучений α^*

$$I(t) = I_0 \exp \alpha^* t$$

(t — интенсивность излучения, I_0 — константа) получены на линейном участке полулогарифмической зависимости данных опытов (см. рис. 4). Именно на этом участке в периоде индукции константа экспоненциального роста наблюдаемого интегрального излучения с торца оказывается равной константе экспоненциального роста излучения гомогенно нагретой смеси [5].

Результаты экспериментов

На рис. 5 приведены графики температурной зависимости констант экспоненциального роста α тока i и α_{NH^*} -излучения в интервале температур 1000—1500 К.

На рис. 6 видно, что $\alpha/\alpha_{\text{NH}^*}$ в большинстве случаев расположено в пределах между 1 и 2. Это отношение во всех опытах оказалось равным 1.

При исследовании чистого аргона ионизационного тока и излучения возбужденных частиц натрия в рассмотренном температурно-временном интервале измерений не наблюдалось.

Выход электронов на одну распавшуюся молекулу HN_3 — важная величина, характеризующая процесс ионизации. Она определяется соотношением [14]

$$\eta = \alpha/k \cdot [n(t)/n_1(t)] \varphi,$$

где α — константа экспоненциального роста ионизационного тока; k — константа скорости распада HN_3 ; $n(t)$, $n_1(t)$ — текущая концентрация электронов и HN_3 соответственно; $\varphi = n_1(t)/n_{10}(t)$ — степень распада HN_3 . Здесь k определялась по данным [15], величина φ фиксировалась, а $n(t)$ вычислялось из эксперимента по формуле (1) для времени достижения данной степени распада $\varphi=0,1$.

Оценка выхода электронов для 2%-ной смеси HN_3 с аргоном в интервале температур 1100—1400 К при атмосферном давлении дает $\eta=10^{-10}$ — 10^{-11} 1/молек.

Обсуждение результатов

Поскольку исходные вещества и продукты распада HN_3 (N_2 , H_2 , NH , N_2H_2) имеют высокие потенциалы ионизации ($I=10\div 16$ эВ [16]), расчет по [17] показывает, что при максимальной температуре в 1500 К термодинамически равновесная концентрация электронов составляет всего лишь 10^2 см^{-3} .

С учетом неизбежных естественных загрязнений в условиях опытов в виде солей щелочных металлов, особенно

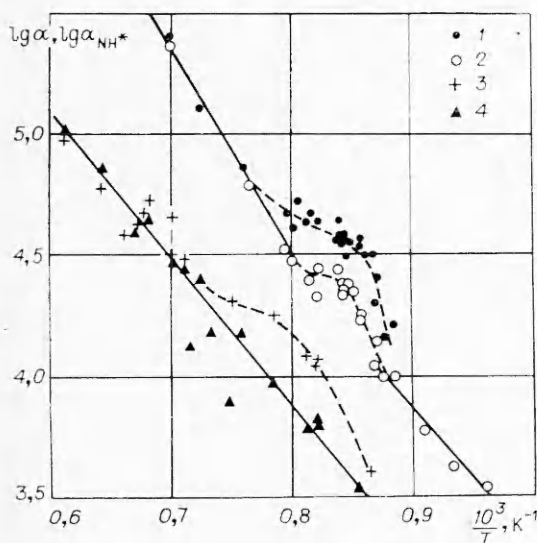


Рис. 5. Температурная зависимость α (1, 3), тока i и α_{NH^*} -излучения (2, 4).

1, 2 — 2% HN_3 +98% Ar , $p=1$ атм; 3, 4 — 1% HN_3 +99% Ar , $p=0,5$ атм.

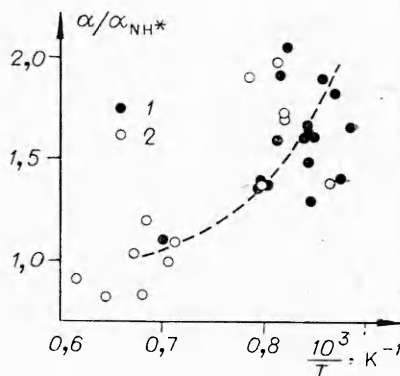


Рис. 6. Зависимость $\alpha/\alpha_{\text{NH}^*}$ от температуры.

1 — 2% HN_3 +98% Ar , $p=1$ атм; 2 — 1% HN_3 +99% Ar , $p=0,5$ атм.

следов соли натрия NaCl ($I_{Na}=5,14$ эВ) по верхней границе ее значений в атмосфере Земли (10^{12} см $^{-3}$ [18, 19]), равновесная концентрация электронов даже при полной (предельный случай) диссоциации NaCl без учета образования отрицательных ионов оказывается не более 10^5 см $^{-3}$. Скорость термической ионизации ($Na+Ar=Na^++e+Ar$), если принять сечение для ионизации атомов натрия, согласно [20], $\sigma=9\cdot 10^{-12}$ см 2 , составляет $q=10^4$ см $^{-3}\cdot$ с $^{-1}$. Наблюдаемые же значения скорости ионизации на участке экспоненциального роста тока насыщения, определенные по (2), $q_n=dn(t)/dt=\alpha n_0 \exp \alpha t=\alpha n(t)$ при $\alpha \approx 10^4$ с $^{-1}$ и $n(t)=10^5 \div 10^8$ см $^{-3}$, составляют $10^9 \div 10^{12}$ см $^{-3}\cdot$ с $^{-1}$. Эти величины на много порядков превышают скорость ионизации при равновесной концентрации электронов для $T=1500$ К. Поэтому можно полагать, что в ходе распада HN_3 обнаруживается химический, а не термический механизм образования свободных электронов.

Это находит свое отражение и в величине выхода электронов. При горении углеводородов наибольшая концентрация электронов ($n=10^{12}$ см $^{-3}$) при атмосферном давлении и наибольший выход наблюдаются в ацетилено-кислородном пламени [21]. Оценка выхода электронов на одну израсходованную молекулу HN_3 настоящей работы сравнима с выходом, определенным путем экстраполяции в область температур 1400—1500 К данных работы [14], полученных в отраженной ударной волне для процесса химической ионизации в периоде индукции воспламенения ацетилено-кислородной смеси, разбавленной аргоном.

Рассмотрение температурной зависимости (см. рис. 5) констант экспоненциального роста ионизационного тока и α_{NH^*} -излучения NH^* приводит к выводу, что в области температур 1100—1300 К реализуется неравновесный режим ионизации с переменной энергией активации. В настоящее время речь может идти лишь о качественной стороне явления, поскольку точное положение границ этого режима следует уточнить дополнительными измерениями. Вместе с тем ясно, что этот режим расположен внутри области неравновесного распада HN_3 [1], но с более высокой нижней температурной границей. Это естественно, так как энергетическая граница отрыва электронов находится существенно выше границы диссоциации, поэтому переход на аномальный режим ионизации должен реализоваться при более высоких температурах, чем неравновесный режим распада.

В работах [22—30] показаны большие возможности метода сравнения констант экспоненциального роста возбужденных частиц и концентрации электронов, появившихся в ходе разветвленной цепной реакции. Для последней концентрации n_i всех носителей цепи и основных продуктов реакции в течение периода индукции растут со временем с постоянной константой экспоненциального роста по закону [6, 22]:

$$n_i=n_{i0}[\exp(\varphi t)-1]$$

(при $\exp \varphi t \gg 1$ $n_i=n_{i0} \exp \varphi t$). Здесь φ — константа экспоненциального роста или удельная скорость разветвляющего процесса (однозначная функция констант скоростей элементарных процессов и начальных концентраций реагирующих веществ).

Хемилюминесценция и химионизация для этого рода реакций в периоде индукции нарастают по такому же экспоненциальному закону с соответствующими для них константами экспоненциального роста (α^* или α), которые связаны с удельной скоростью разветвляющего процесса φ соотношением [11, 15, 23]:

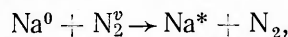
$$\alpha_i=m\varphi, \quad (3)$$

где m — целое положительное число, означающее порядок элементар-

ной реакции по промежуточным активным веществам, приводящей к химическому возбуждению или химиионизации (число видов активных частиц, участвующих в том или ином элементарном акте).

По полученным из опыта величинам α_i и φ для каких-либо двух процессов и зависимости (3) можно определить порядок реакции по промежуточным продуктам. Существенно при этом, что, не зная механизма процесса и концентраций активных частиц и обходясь только относительными, а не абсолютными измерениями величин, можно получить важные кинетические сведения для идентификации процессов, приводящих к образованию возбужденных частиц и электронов в ходе разветвленной цепной реакции.

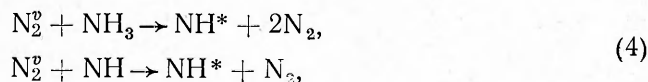
Пользуясь этим методом сравнения, рассмотрим полученные опытные данные. Как видно из результатов проведенных опытов, интенсивность излучения возбужденных атомов натрия в процессе цепного распада HN_3 нарастает во времени по экспоненциальному закону (очень слабый вклад излучения радикала NH_2 в области пропускания фильтра можно не учитывать [24]). Поскольку в роли основных носителей цепи распада HN_3 выступают колебательно-возбужденные молекулы азота N_2^v [1], а из экспериментальных [25—27] и теоретических [28—30] работ известно, что вероятность перехода колебательной энергии молекулы возбужденного азота в энергию электронного возбуждения атомов натрия очень велика, естественно предположить, что последние возбуждаются путем столкновений с колебательно-возбужденными молекулами азота:



где Na^0 — основное состояние атома Na ($3^2\text{S}_{1/2}$).

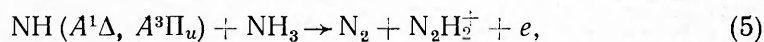
Поскольку интенсивность излучения I_{Na^*} пропорциональна $[\text{Na}^0][\text{N}_2^v]$, а концентрация атомов натрия в условиях опыта постоянна (хотя и неизвестна), то наблюдаемое излучение атомов натрия в периоде индукции, т. е. в начальной стадии распада азотистоводородной кислоты, обязано экспоненциальному нарастанию со временем колебательно-возбужденных молекул азота: $\text{N}_2^v \sim \exp \varphi t$.

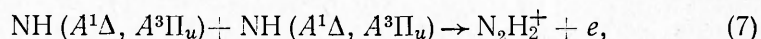
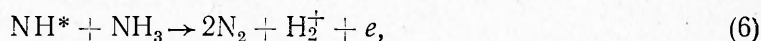
Как уже отмечалось, излучение возбужденных радикалов NH^* в опытах имеет одинаковую с излучением возбужденных атомов натрия скорость нарастания ($\alpha_{\text{NH}^*} = \alpha_{\text{Na}^*}$). Это обстоятельство позволяет заключить, что радикал NH^* возникает в процессах столкновения частиц с колебательно-возбужденными молекулами азота. Последние, таким образом, являются общим источником возбуждения как для атомов натрия, так и NH^* . Из двух наиболее возможных процессов образования электронно-возбужденного радикала NH^* [2]



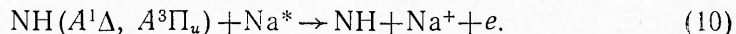
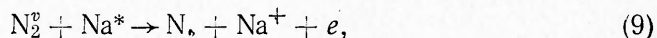
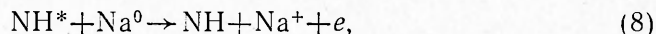
где степень первоначального возбуждения NH не конкретизируется, наиболее вероятным представляется первый процесс, протекающий с участием одного активного центра или по реакции первого порядка по промежуточным веществам ($\alpha^* = \varphi$). Радикал NH^* образуется на более поздней стадии распада HN_3 . Первичный продукт распада по реакции $\text{HN}_3 + \text{Ar} \rightarrow \text{NH}(A^1\Delta) + \text{N}_2 + \text{Ar}$ — электронно-возбужденный синглетный радикал $\text{NH}(A^1\Delta)$ [15].

Развитие процессов ионизации собственно продуктов распада азотистоводородной кислоты в течение периода индукции можно ожидать через наиболее энергетически выгодные стадии:





а с участием атомов натрия — через реакции:



Приняв для возбуждения NH реакцию (4) и полагая, что процесс ионизации происходит по (5) или (6), получим первый порядок процесса ионизации по промежуточным веществам, ибо каждый из этих процессов протекает с участием одного активного центра, а $\alpha/\alpha_{\text{NH}^*} = 1$. При этом же механизме возбуждения по (4) ионизация посредством процесса (7), включающего два активных центра, приводит ко второму порядку реакции по промежуточным веществам ($\alpha/\alpha_{\text{NH}^*} = 2$). Комбинация с (4) процессов ионизации атомов натрия (8) и (10) приводит также к $\alpha/\alpha_{\text{NH}^*} = 1$ или 2, соответственно. Процесс (9) имеет второй порядок по активным частицам. Не исключено, что протекание одновременно различных процессов в соответствии с их вкладом может обусловить и промежуточный дробный характер отношения $\alpha/\alpha_{\text{NH}^*}$, что и наблюдается в экспериментах (см. рис. 6).

Из изложенного следует, что процессы, ведущие к ионизации при термическом распаде HN_3 , достаточно сложны. В условиях опытов в качестве неконтролируемого естественного загрязнения всегда присутствует натрий, имеющий низкий потенциал ионизации. Весьма вероятно, что высокие значения скоростей ионизации в периоде индукции распада HN_3 обусловлены, согласно (9), неравновесным характером возбуждения атомов натрия путем соударений второго рода с колебательно-возбужденными молекулами азота, образующимися в ходе распада HN_3 .

Однако сравнительный анализ термохимии предполагаемых процессов ионизации (5)–(7) собственно продуктов распада HN_3 и процессов (8)–(10) ионизации натрия приводит к выводу, что с процессом ионизации натрия может конкурировать или даже при определенных условиях играть доминирующую роль процесс ассоциативной ионизации (7) с участием возбужденных радикалов NH. Поэтому в периоде индукции процесс (7) может рассматриваться как наиболее возможный источник химионизации собственно продуктов распада азотистоводородной кислоты. Окончательное решение этого вопроса требует дополнительного, более обстоятельного исследования.

В заключение авторы выражают благодарность И. С. Заслонко и Н. М. Кузнецову за обсуждение работы.

Институт химической физики
АН СССР, Москва

Поступила в редакцию
15/VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Докл. АН СССР, 1973, **210**, 1127.
2. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ, 1972, **13**, 829.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 549.
4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. ФГВ, 1973, **9**, 3, 339; 1974, **10**, 5, 623.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Под ред. акад. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
6. D. A. Dows, G. C. Pimentel. J. Chem. Phys., 1955, **23**, 1258.

7. D. Gutman, L. Schott. J. Chem. Phys., 1967, **46**, 4576.
8. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
9. А. Хейхорст, Т. Сагден.— В сб.: Низкотемпературная плазма. М., «Мир», 1967.
10. K. F. Harwell, R. G. Jahm. Phys. Fl., 1964, **7**, 214.
11. S. Matsuda, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1970, **53**, 3324.
12. Лидерман, Вильсон. Ракетная техника и космонавтика, 1967, **5**, 1, 82.
13. В. С. Россихин, Н. А. Нестеренко. ЖФХ, 1957, **31**, 2663.
14. J. Peeters, C. Vinckier, A. van Tiggelen. Oxid. Comb. Rev., 1969, **4**, 93.
15. S. Matsuda, D. Gutman. J. Chem. Phys., 1971, **54**, 453.
16. А. И. Демин, И. С. Заслонко и др. Кинетика и катализ, 1973, **14**, 283.
17. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Под ред. В. Н. Кондратьева. М., «Наука», 1974.
18. Г. С. Аравин, В. П. Шевелев. ПМТФ, 1962, **2**, 20.
19. W. John, R. Kaifer a. o. J. Atmos. Environ., 1973, **7**, 107; R. M. Moyserman, K. E. Shuler. Science, 1953, **118**, 3073, 612.
20. D. E. Jensen, P. J. Padley. Frans. Far. Soc., 1966, **62**, 2140.
21. E. M. Bulewicz, P. J. Padley. 9-th Symp. Comb., 1963.
22. G. B. Kistiakowsky, L. W. Richards. J. Chem. Phys., 1962, **36**, 1707.
23. F. E. Belles, M. R. Lauver. J. Chem. Phys., 1964, **40**, 415.
24. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
25. I. R. Hurle. J. Chem. Phys., 1964, **41**, 3911.
26. S. Tsuchiya, I. H. Suruki. Bull. Chem. Soc. Jap., 1971, **44**, 901.
27. P. L. Lunze. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1974, **14**, 1143.
28. E. E. Nikitin. J. Quant. Spectr. Rad. Transfer, 1965, **5**, 435.
29. A. Bjerre, E. E. Nikitin. Chem. Phys. Let., 1967, **1**, 179.
30. E. R. Fisher, G. K. Smith. Chem. Phys. Let., 1972, **13**, 448.

ПРЕДЕЛЫ ДЕТОНАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ В ТРУБАХ

А. А. Борисов, С. А. Лобань

Проблема определения условий возникновения и распространения детонации в углеводородно-воздушных смесях имеет большое значение в связи с необходимостью решения задач обеспечения взрывобезопасности при получении и транспортировке газообразных и сжиженных углеводородов.

Анализ литературных источников показывает, что в отличие от пределов распространения пламени, которые были определены для широкого набора газов и паров в воздухе, пределы детонации установлены для сравнительно ограниченного числа газов [1—3].

Имеющиеся данные по пределам детонации воздушных смесей для одних и тех же углеводородов существенно отличаются между собой вследствие неодинаковых условий эксперимента [4—8]. Использование в лабораторных исследованиях детонационных труб преимущественно малых диаметров или недостаточной длины при сравнительно больших диаметрах, установок для изучения сферической детонации в замкнутых объемах, а также использование во многих случаях небольших иницирующих зарядов при исследованиях детонации в открытых объемах не позволяет получить информацию о пределах, достоверную для применения в любых, встречающихся на практике, условиях. Это касается, в особенности, достаточно мягких условий инициирования, т. е. инициирования волнами с амплитудой, сравнимой с амплитудами взрывных волн в газовых смесях [9]. В то же время этот случай наиболее интересен с практической точки зрения, поскольку в реальных условиях аварийных взрывов детонационная волна чаще всего возникает при мно-