

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.11

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФАКТОРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ЦЕПНОГО ГОРЕНИЯ

В. В. АЗАТЯН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

Показано, что в отличие от общепринятых ранее представлений в разветвленно-цепных процессах (РЦП) на контактирующей с газом поверхности протекают не только обрыв и зарождение цепей, но также реакции, приводящие к продолжению (I), разветвлению (II) и обратимому химическому модифицированию поверхности (III). Гетерогенные реакции (I) и (II) принципиально отличаются от зарождения несравненно большими скоростями и качественно иной ролью в РЦП. Описываются новые закономерности РЦП, дается объяснение на основе нелинейной теории.

Рис. 3, библиографические ссылки 39.

Протекание большого числа практически важных процессов по разветвленно-цепному механизму (горение органических и многих неорганических веществ), а также богатое разнообразие их кинетических закономерностей определяют повышенный интерес к разветвленно-цепным процессам (РЦП) с точки зрения теории химического превращения. Выяснить механизм РЦП и предсказать их закономерности в тех или иных условиях удастся лишь в том случае, если наряду с изучением кинетического поведения реакционной системы в целом выявляются также основные реакции носителей цепей (НЦ) и определяются их кинетические характеристики.

В газофазных цепных и радикальных процессах компоненты смеси обычно контактируют с твердыми поверхностями. Это — поверхности реактора, конденсирующихся продуктов реакции, а также различных твердых тел, вводимых в реакционную среду в тех или иных целях. Гибель НЦ на поверхности, приводящая к обрыву цепей (гетерогенный обрыв) в существенной мере определяет кинетику цепного процесса и его тепловой режим. На основе учета гетерогенного обрыва цепей теория успешно объясняет такие важные особенности РЦП, как наличие первого предела по давлению (P_1), его зависимость от размеров реактора, зависимость кинетики процесса и P_1 от материала поверхности [1—5]. На измерении P_1 основаны прецизионные методы определения констант скоростей реакций свободных атомов и радикалов [6—8], изучения кинетического изотопного эффекта [9, 10]. Было известно также, что в ряде случаев на поверхности протекает и зарождение цепей, т. е. их возникновение в реакциях исходных молекул или только таких компонентов, время жизни которых заметно больше времени развития одной цепи [1, 11, 12].

Закономерности развития РЦП во времени и характер гетерогенных стадий изучались гораздо меньше, чем пределы воспламенения. До недавнего времени общепринятыми были следующие положения. 1. Адсорбция отождествлялась с обрывом цепей. 2. Гетерогенному обрыву приписывали первый кинетический порядок по концентрации НЦ (линейный обрыв). 3. Свойства и роль поверхности, в том числе коэффициент гетерогенной гибели считались неизменными в течение всего процесса. Эти исходные положения лежали в основе составления и решения (в том числе с помощью ЭВМ) кинетических уравнений, а также обработки экспериментальных данных.

Исследования РЦП и гетерогенных реакций атомов и радикалов, однако, привели нас [13] к выводу о том, что эти исходные положения неправильны. Было установлено, что адсорбированные НЦ способны привести не только к обрыву цепей, но также к их продолжению и разветвлению [13—18]. Кроме того, в ходе цепного процесса состав и свойства поверхности претерпевают значительные обратимые изменения [15, 17]. Следовало ожидать, что эти гетерогенные процессы в существенной мере определяют кинетику РЦП в целом. В связи с этим нами была поставлена цель выяснить, в какой мере кинетические уравнения, основанные на представлениях линейной теории о гетерогенных стадиях, соответствуют реальному протеканию РЦП. Одним из таких уравнений является следующее, известное из теории (например, [1—3]) и лежащее в основе ряда других выражений:

$$\frac{n}{[B]_0} \xi = 2\tau_i + 2 \frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \tau_i) \quad (1)$$

Здесь n —концентрация НЦ, η —доля превратившегося исходного реагента В, равная

$$\eta = \frac{[B]_0 - [B]}{[B]_0} \quad (2)$$

где $[B]_0$ и $[B]$ —начальная и текущая концентрации В, P_0 и P_1 —начальное давление смеси и давление на первом пределе воспламенения, соответственно. При получении уравнения (1) принималось также, что НЦ между собой не реагируют.

Выражение (1) широко использовалось для обработки экспериментальных данных по горению. В работе [13] было показано, что применительно к стехиометрической смеси $H_2 + O_2$ при $P_0/P_1 > 3,5$ и к эквимольной смеси при $P_0/P_1 > 2$, т. е. в условиях практически всех работ, в которых это уравнение использовалось, оно независимо от условий эксперимента неизбежно приводит к отрицательным концентрациям H_2 , т. е. принципиально неприменимо. Причина этого, согласно [13], в том, что в механизме процесса не учтена бимолекулярная реакция между НЦ:



и при обработке данных использовался метод квазистационарных концентраций.

Как видно из стехиометрии реакции (I), ее скорость нелинейно зависит от концентраций НЦ. Результаты работ [13, 18, 20] показывают, что этот нелинейный обрыв играет важную роль в процессах горения всех водородсодержащих соединений с кислородом. Аналогом реакции (I) является



где R—монорадикал.

Критические условия цепного воспламенения без учета нелинейных стадий и при учете положительного взаимодействия цепей сформулированы Семеновым и подтверждены экспериментально [1]. Проведенной нами анализ показывает, что в отличие от линейной схемы при учете нелинейного обрыва типа (I), (Ia) и квадратичной рекомбинации все решения системы дифференциальных уравнений РЦП являются только устойчивыми. Вместе с тем система уравнений описывает как режим практического отсутствия реакции, так и режим цепного воспламенения [15, 19—21]. Таким образом, несмотря на наличие реакций нелинейного обрыва, саморазогрев вовсе не является необходимым условием для воспламенения. Этот вывод, находящийся в согласии с основными положениями теории РЦП, подтвержден экспериментально [19]. В работах [15, 19—21] показано также, что в отличие от положительного взаимодействия цепей реакции нелинейного обрыва типа (I), (Ia) на критическое условие воспламенения не влияют. Например, условие первого предела в случае сплошь разветвленных цепей определяется равенством:

$$2k_p(B)_1 = k_r \quad (3)$$

как и в отсутствие реакций (I), (Ia) и квадратичной рекомбинации. В (3) k_p и k_r —эффективные константы скорости разветвления и обрыва, соответственно.

В работах [13—15, 22, 23] было установлено, что совокупность реакций и констант скоростей, количественно описывающих P_1 , т. е. самую начальную стадию процесса, согласно линейной теории о гетерогенных стадиях, сама по себе не в состоянии описать кинетику развившегося изотермического горения. В частности, в [13] установлено, что наблюдаемые в эксперименте работы [24] скорости процесса в несколько раз больше, чем значения, рассчитанные на основе общепринятых ранее представлений о роли поверхности и, в том числе, о неизменности k_r в ходе горения. На основе обнаруженных «аномально» больших скоростей РЦП и анализа данных по адсорбции в [13] был сделан вывод об уменьшении величины k_r в ходе горения вследствие участия некоторой части адсорбированных активных центров в развитии цепей, а также изменения состояния поверхности. Для горения водородсодержащих соединений в [13, 15] были предложены следующие реакции.





где $\text{H}(\text{S})$ —хемосорбированный атомарный водород. Экспериментально были подтверждены хемосорбция атомарного водорода на ряде поверхностей (кварцевое стекло и др.), не сопровождающаяся немедленной рекомбинацией при температурах горения H_2 и углеводородов, достаточно быстрая реакция O_2 с $\text{H}(\text{S})$ [14, 15, 23, 25] и гетерогенное образование HO_2 [26]. Образование атомов и атомных групп на поверхности в ходе РЦП и реакции этих адсорбированных частиц, не являющиеся обрывом цепей, обнаружены с помощью ИК спектроскопии [17, 27].

Развитие цепей с участием адсорбированных НЦ и обратимые изменения состава и состояния поверхности обуславливают многие важные закономерности РЦП, в том числе следующие, не известные ранее: многократное изотермическое самовоспламенение в замкнутом объеме [15, 23], возникновение и локализация изотермического воспламенения у поверхности в условиях гетерогенного обрыва [16], гетерогенное самоторможение горения [23] и т. д. Ниже описываются некоторые из этих закономерностей на основе нелинейной теории РЦП.

Методика эксперимента

Реакции проводили в области первого предела воспламенения, где гетерогенные факторы проявляются наиболее четко, а саморазогрев практически исключен. При изучении кинетики РЦП в большинстве случаев реакции проводили в статических условиях. Как известно, при изучении сложных процессов это устраняет неоднозначность трактовки данных, связанную с наличием массовых потоков, например, в условиях струи. За характеристиками РЦП следили с использованием комплексной методики одновременной скоростной регистрации концентраций исходных реагентов (абсорбционная спектроскопия), хемилюминесценции, давления и в ряде случаев также и температуры [15—17, 25]. Для непосредственного изучения хемосорбции атомарного водорода и реакций адсорбированных частиц с газофазными компонентами атомы H получали из H_2 на раскаленной вольфрамовой проволоке [14, 15, 25]. Наряду с обычными для кинетического эксперимента вакуумными установками со смазываемыми кранами использовали также высоковакуумную установку с металлическими вентилями-кранами без смазки [23].

Вместе с кинетикой процесса и первого предела изучали также конечную степень превращения. Эта величина характеризует конкуренцию разветвления и обрыва цепей в ходе горения. Действительно, необходимым условием цепного самоускорения процесса, как известно, является превалирование разветвления над обрывом цепей. Вблизи первого предела самовоспламенения это условие определяется следующим выражением [1—3]:

$$2k_p(B)_1 \geq k_t \quad (\text{3a})$$

Из этого выражения очевидно, что если начальная концентрация исходного вещества B превышает его концентрацию на нижнем пределе воспламенения, например, на 2%, то в отсутствие заметного саморазогрева и положительного взаимодействия цепей непосредственно после выгорания этого 2% избытка над пределом скорость разветвления станет меньше скорости обрыва, и самоускорение горения, а вскоре и само горение прекратятся. Но это—только в том случае, если k_r в ходе реакции постоянна. Если же вместе с (B) уменьшается и k_r , то очевидно, что после выгорания избыточных над пределом 2% исходного реагента разветвление еще некоторое время будет быстрее обрыва. В этом случае самоускорение процесса прекратится лишь при более высоких степенях превращения.

Из (3а) очевидно также, что если в ходе горения величина k_r , наоборот, растет, то самоускорение цепного процесса прекратится раньше, чем уменьшающаяся концентрация исходного реагента достигнет значения, соответствующего первому пределу.

Некоторые новые закономерности РЦП и их интерпретация

На рис. 1 представлены осциллограммы одной из серий опытов с гремучей смесью в кварцевом реакторе (5,5 см), поверхность которого предварительно была промыта плавиковой кислотой и обработана пламенем изучаемой смеси до достижения количественной воспроизводимости P_1 и кинетики горения. Номера кривых соответствуют последовательности опытов. Падение давления обусловлено тем, что в ходе реакции число молей монотонно уменьшается и нет саморазогрева.

Из рисунка видно, что P_1 находится между начальными давлениями опытов 4 и 5 (ордината пунктира), причем, например, в опыте 4 величина P_0 и, значит, начальная концентрация O_2 превышают предельное значение лишь на 2%. Если бы эффективность гетерогенного обрыва по ходу горения не уменьшалась, то падение давления, сопровождающее реакцию, должно было прекратиться еще до достижения измеренного P_1 (пунктирная линия). Однако, как это видно из осциллограммы, падение давления вблизи предела не только не прекращается, но наоборот, продолжает ускоряться даже под пределом, непосредственно показывая, что разветвление продолжает превалировать над обрывом цепей. Этим обусловлено также то, что горение прекращается только после выгорания десятков процентов O_2 , что на порядок больше, чем следовало ожидать для данного P_0/P_1 без учета уменьшения эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе горения. «Аномально» больших значений достигает также скорость РЦП.

Поскольку саморазогрев и гомогенное (тримолекулярное) образование радикалов HO_2 , реагирующих согласно (III), отсутствуют, то наблюдаемое превышение скорости разветвления над скоростью обрыва может быть результатом только уменьшения эффективной величины k_r в ходе горения. Действительно, кинетика процесса и размер «аномалий» сильно зависят от материала поверхности реактора.

Теория, не учитывающая гетерогенное развитие цепей, не описывает даже качественный характер обнаруженных закономерностей. Действительно, из уравнения (1) видно, что после завершения горения, т. е. когда $\xi = 0$, расчетная величина η равна:

$$\eta_{\infty} = -\frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \eta_{\infty}) \quad (4)$$

Как видно из рис. 2, при P_0 , не сильно превышающих P_1 , измеренные $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ намного больше, чем это следует из выражения (4). Уравнения (1) и (4) не описывают также изломы на кривой зависимости $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ от P_0/P_1 (верхний излом отмечен стрелкой). Аналогичные изломы проявляет зависимость измеренной максимальной скорости РЦП от P_0/P_1 . Таким образом, наряду с пределом воспламенения над рядом поверхностей РЦП проявляют не известные ранее скачкообразные изменения кинетических характеристик (критичности другого типа).

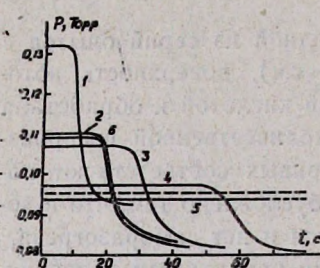


Рис. 1. Осциллограммы изменения давления в процессе горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 743 K и различных начальных давлениях ($P_1 = 0,095$ Торр).

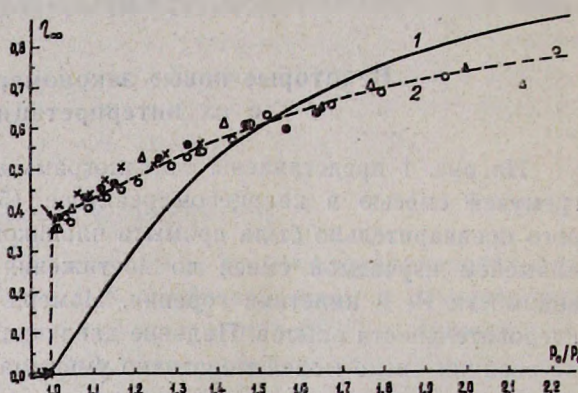


Рис. 2. Зависимость конечной степени превращения гремучей смеси от P_0/P_1 . По-разному обозначенные точки — результаты различных серий измерений в кварцевом реакторе ($\varnothing 5,0$ см) при 743 K: 1 — расчет по формуле (4), 2 — расчет с учетом реакций (I), (Ia)–(V), включающих гетерогенное развитие цепей.

В отличие от ранее принятой кинетической схемы, не учитывающей стадии (II)–(V), (I), механизм процесса, включающий эти реакции, позволяет количественно объяснить как предел воспламенения, так и кинетику процесса, включая характер зависимости $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ и $W_m^{\text{эксп}}$ от начальных условий. При учете стадий (II)–(V) «константа» скорости гетерогенного обрыва оказывается равной:

$$k_r = k_r^0 \left[1 - \beta \frac{k_3 (11)}{(k_3 + k_4)(\text{H} + k_5)} \right], \quad (5)$$

где β — доля сорбированных атомов H, образующих с O_2 радикалы HO_2 . Эта величина легко определяется из ординаты второго излома экспериментальной кривой $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}(P_0/P_1)$. Например, в серии опытов, представленных на рис. 2, $\beta \approx 0,25$. Величины k_3 , k_4 , k_5 известны из литературы [28]. На рис. 2 кр. 2 (прерывистая линия) показан результат ре-

шения на ЭВМ системы уравнений, соответствующих реакциям, описанным в [1—3], I, Ia, II—V. Мы видим, что учет гетерогенного продолжения цепей и нелинейных стадий (IV), (Ia) количественно описывают наблюдаемые «аномалии». Описывается также развитие процесса во времени. С учетом выражения (5) уравнение изменения концентрации НЦ во времени получаем в виде [29]:

$$\frac{dn}{dt} = w_3 + (f - g)n + \frac{an^2}{1 + b_1 n} \quad (6)$$

где w_3 — скорость зарождения цепей, f и g — скорости разветвления и обрыва при единичной концентрации НЦ, a и b_1 комбинации β , k_3 , k_1 , k_5 .

Уравнение (6) отличается от хорошо известного в линейной теории [1—3] выражения

$$\frac{dn}{dt} = w_3 + (f - g)n \quad (7)$$

наличием дроби в правой части. Этот положительный член со степенью n , большей единицы, указывает на то, что при достаточно больших концентрациях НЦ в объеме или на поверхности P_1 зависит не только от f и g , но также и от соотношения параметров, характеризующих гетерогенное развитие цепей и обратимые изменения свойств поверхности. Этот вывод также подтвержден экспериментально: предварительная адсорбция атомов Н количественно воспроизводимо снижает P_1 воспламенения H_2 с O_2 и CO с O_2 [23, 30]. Получил объяснение также гистерезис P_1 [29, 31].

Другой тип гетерогенных процессов, приводящих к «аномально» сильному самоускорению РЦП и к неединственности стационарных состояний, обусловлен неоднородностью поверхности, расходом ее активных мест в ходе горения. Этот тип гетерогенных факторов наиболее четко проявляется в РЦП распада $NOCl_2$ [15] и горения паров фосфора [15, 32]. Хотя класс РЦП был открыт на примере горения паров фосфора (P_4), однако закономерности этой реакции до последнего времени были выявлены недостаточно. К выводу об адсорбции паров P_4 на стенках реактора и о существенной роли адсорбированного фосфора в цепном процессе мы пришли, обнаружив противоречие между диффузионным характером гетерогенного обрыва цепей в стеклянных и кварцевых реакторах [1, 2], с одной стороны, и очень малым коэффициентом гибели атомов и радикалов на поверхностях указанных материалов [15, 33] — с другой. Рассмотрение этого противоречия привело нас к выводу об адсорбции P_4 , что и было непосредственно обнаружено в [34]. Было также показано, что на адсорбированном фосфоре гибель НЦ происходит на $3 \div 4$ порядка интенсивнее, чем на стекле и кварце [32]. Именно благодаря этому, не известному до работ [15, 34, 32], обратимому изменению эффективности гетерогенного обрыва цепей первый предел оказался достаточно высоким, чтобы быть обнаруженным и изученным в классических работах [35, 36].

Влияние адсорбированного фосфора сильно сказывается и на кинетике горения. Это хорошо видно в условиях, когда поверхность покрыта фосфором лишь частично. Поскольку в реакциях с H_2 адсорбированный фосфор расходуется, то по мере обнажения поверхности кварца в ходе горения уменьшается эффективность обрыва цепей. Поэтому наблюдаются «аномально большие» скорости, ускорения и выгорания [15, 32].

Для «константы» скорости обрыва в этом случае получаем [29]:

$$k_t = k_c + (k_s - k_c) (1 - b_0) \exp \left(-k \int_0^t n dt \right), \quad (8)$$

где k_s и k_c — «константы» скорости обрыва на активных (занятых фосфором) и неактивных (свободных от фосфора) участках поверхности, b_0 — доля неактивной части поверхности к началу воспламенения, k — константа скорости активных мест поверхности, т. е. расхода адсорбированного фосфора. Из (8) видно, что есть два стационарных значения k_t в отсутствие горения (до начала воспламенения), т. е. при $t = 0$ и $n = 0$.

$$(k_t)_{t=0} = k_s (1 - b_0) + k_c b_0.$$

В условиях же горения в силу быстрого роста n величина k_t резко уменьшается, стремясь в пределе к $(k_t)_\infty = k_c$. Очевидно, что это приводит к дополнительному самоускорению РЦП и к «аномально» большим выгораниям, обнаруженным в [15, 32].

В теории цепных процессов считалось [1—3, 36], что в отсутствие гомогенного взаимодействия цепей изменение концентраций H_2 описывается уравнением (7), где f и g рассматриваются как в явном виде не зависящие от n и, значит, (7) — линейное дифференциальное уравнение.

Обозначив в (8) k_c через g_0 , произведение скобок через a и учитывая, что k_t представляет собой g в уравнении (7), получаем:

$$\frac{dn}{dt} = w_s + \left[f - g_0 - a \exp \left(-k \int_0^t n dt \right) \right] n. \quad (9)$$

В отличие от (7), это уравнение нелинейно и, подобно (6), показывает, что критические условия воспламенения зависят от n : при определенном значении n реакционная смесь, находящаяся до этого вне области воспламенения, самовоспламеняется. Уравнения (6) и (9) показывают, в частности, что возможно нетепловое распространение пламени, вызванное уменьшением эффективности гетерогенного обрыва перед фронтом горения под воздействием H_2 . Этот вывод был подтвержден экспериментально [37]. Было показано, что в этих условиях нет гомогенного положительного взаимодействия цепей, и пробег пламени вызван именно уменьшением k_t под воздействием H_2 .

Разработанный нами метод одновременного, пространственно разделенного фотометрирования позволил обнаружить также гетероген-

ное разветвление цепей [16]. Проявляется оно, например, в том, что в условиях, при которых цепи обрываются гетерогенно, изотермическое воспламенение возникает и остается локализованным у поверхности реактора. Показано, что необходимым условием этого локализованного воспламенения является наличие НЦ на поверхности.

Отличие этого типа гетерогенного разветвления от вырожденного разветвления на поверхности обусловлено в первую очередь тем, что вырожденное разветвление является дополнительным зарождением цепей при участии малоактивных промежуточных продуктов. Его характерное время больше времени развития цепи, поэтому оно приводит не к увеличению числа ветвей цепи, а к возникновению новых цепей [1]. Реакции вырожденного разветвления намного медленнее реакций НЦ. Поэтому роль вырожденного разветвления заметна лишь в медленных процессах—с характерными временами десятков минут и часов [1—3]. В реакциях же истинного разветвления происходит увеличение числа ветвей развивающейся цепи.

В определенных условиях химическое модифицирование поверхности под действием РЦП приводит к увеличению эффективности обрыва цепей. Этим обусловлено предсказанное и обнаруженное в [38, 39] самоторможение цепного горения. Закономерность заключается в том, что горение прекращается несмотря на то, что остаточные концентрации исходных реагентов выше значений на первом пределе, воспроизводимо измеряемом в той же серии опытов. В общем случае самоторможением является снижение максимальной скорости и $\eta_{\text{ксп}}^{\text{ксп}}$ по сравнению с теми значениями, которые следовало ожидать без учета роста k_r и уменьшения удельной скорости гетерогенного развития цепей.

То, что в указанном выше «аномальном» протекании РЦП определяющую роль играют реакции адсорбированных НЦ, не являющиеся обрывом цепей, и обратимое химическое модифицирование поверхности под воздействием цепного процесса, показано также комплексным использованием кинетических методов и ИК спектроскопии. В этих экспериментах реактор, служащий кюветой спектрометра, помещался в вакуумируемой камере спектрометра [17]. Были исследованы реакции окисления H_2 и SiH_4 . Во втором случае использовано качественное различие механизмов реакции и соответственно режимов горения силана при температурах ниже 570 и выше 620 К. Было зарегистрировано обратимое химическое модифицирование поверхности, различное в зависимости от характера РЦП и его режима. На рис. 3 приведены области поглощения по-разному ассоциированных гидроксильных (а) и гидридных (б) групп. Видно, что под воздействием цепного процесса происходит изменение поглощения, а также смещение максимумов (последние показаны стрелками). Спектры 1,1' иллюстрируют количественную воспроизводимость состояния поверхности. Хорошая воспроизводимость наблюдается также при чередовании двух различных режимов горения силана. Эти данные так же, как и количественная воспроизводимость кинетики РЦП, отражают обратимый характер химического модифицирования поверхности. Непосредственно идентифици-

рованы те атомы и атомные группы, появление которых на поверхности и реакции которых с адсорбированного состояния определяют каждый данный режим цепного горения и, в том числе—однократность и двукратность воспламенения в замкнутом объеме [16, 17], а также гетерогенное самоторможение и самоускорение горения [17, 27].

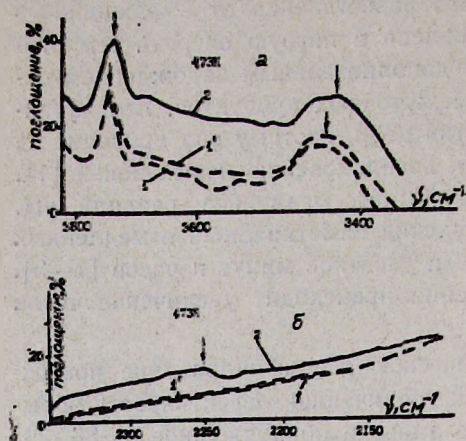


Рис. 3. ИК поглощение образца в различных спектральных областях в опытах с силиконом при 473 К: 1 — после 4-часовой откачки при 1023 К и охлаждения до 473 К, 2 — после проведения процесса горения и откачки при 473 К, 1' — после проведения реакции при 473 К, последующей откачки в течение 3,5 ÷ 3 часов при 1023 К и охлаждения до 473 К.

Таким образом, на примерах различного типа РЦП и над разными поверхностями обнаружены новые закономерности. Выявлены основные факторы, определяющие эти закономерности. Показано, что как развитие цепного горения во времени, так и зависимость основных характеристик процесса качественно и количественно отличаются от тех, которые следовало ожидать на основе прежних представлений, не учитывающих гетерогенного развития цепей и обратимого изменения эффективности гетерогенного обрыва в ходе горения. Поэтому дальнейшее развитие теории РЦП так же, как и решение прикладных задач, связанных с цепным горением, требуют учета описанных выше закономерностей и нелинейных факторов.

ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ԱՅՐԲԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԲՆՈՒՅԹԻ ՈՉ ԳՄԱՅԻՆ ՖԱԿՏՈՐՆԵՐԸ ԵՎ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Վ. Վ. ԱՋԱՏՅԱՆ

Ի տարբերություն մինչև վերջին տարիներս ընդունված պատկերացումների, ճյուղավորված շղթայական պրոցեսներում (ՃՇՊ) ունադիրող գազի հետ առնչվող պինդ մակերևութային ընթանում են ոչ միայն շղթաների խզում և ծագում, այլև այնպիսի ունակցիաներ, որոնք հանգեցնում են շղթաների շարունակմանը (I), ճյուղավորմանը (II) և մակերևութի բաղադրության ու վիճակի դարձելի փոփոխություններին (III): (I) և (II) հետերոգեն ունակցիաներն սկզբունքորեն տարբերվում են հետերոգեն վերասերված ճյուղավորումից անհամեմատ ավելի մեծ արագություններով, ունակցիայի բնույթով և ՃՇՊ-ում ունեցած դերով: (I), (II), (III)-ի հետևանքով ՃՇՊ-ի հիմնական գործոնները՝ խզման և ճյուղավորման արագությունների ֆունկցիոնալ կախումներն ակտիվ էներգիաների էներգետիկայից, ունեն ոչ գծային բնույթ և կարագրված են

NONLINEAR FACTORS OF CHEMICAL ORIGIN AND THE KINETICS OF THE CHAIN COMBUSTION PROCESSES

V. V. AZATIAN

It has been shown that, unlike the general views in the branched-chain processes proceeding on the surfaces coming into contact with gas, not only termination and generation of chains take place but also the reactions of propagation (I), branching (II) as well as the reaction of reversible chemical modification of the surface (III). The heterogeneous reactions I and II basically differ from the reaction of the chains generation by their incomparably higher rates and by their role in the branched-chain processes as well. The new regularities of the latter are described interpreting in terms of nonlinear theory.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Семенов Н. Н.—О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., АН СССР, 1958.
2. Семенов Н. Н.—Развитие теории цепных реакций и теплового взрыва. М., Знание, 1969.
3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.—Курс химической кинетики. М., Высшая школа, 1984.
4. Семёнова Н. Н.—Acta Physicochim. URSS. 1937. v. 6. № 1, p. 477.
5. Налбандян А. Б., Шубина—ЖФХ, 1946, т. 20, № 11, с. 1249.
6. Baldwin R. R., Simmons R. F.—Trans. Far. Soc., 1957, v. 53. № 4, p. 955.
7. Азатян В. В., Воеводский В. В., Налбандян А. Б.—Кин. и кат., 1961, т. 2, № 2, с. 341.
8. Азатян В. В.—Кин. и кат., 1977, т. 18, № 2, с. 61.
9. Азатян В. В., Романович Л. Б., Сысоева С. Г.—Физика горения и взрыва, 1967, т. 3, с. 77.
10. Kuruzis J. C., Boudart M.—Comb. Flame, 1968, v. 12. № 2, p. 477.
11. Поляков М. В.—Усп. хим., 1948, т. 17, с. 351.
12. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В.—Гетерогенно-гомогенные реакции, Киев, Техника, 1972.
13. Азатян В. В., Семенов Н. Н.—Кин. и кат., 1972, т. 13, № 1, с. 17; В сб. «Горение и взрыв», М., Наука, 1972, с. 625.
14. Азатян В. В., Кислюк М. У., Третьяков Н. И., Шавард А. А.—Кин. и кат., 1980, т. 21, с. 583.
15. Азатян В. В.—Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1978.
16. Азатян В. В., Айвазян Р. Г.—Кин. и кат., 1986, т. 27, № 6, с. 1086.
17. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Кадушин А. А., Калканов В. А., Шавард А. А.—Кин. и кат., 1986, т. 27, № 2, с. 405.
18. Азатян В. В., Семенов Н. Н.—Сб. «Проблемы химической кинетики». М., Наука, 1979, с. 12.
19. Азатян В. В., Динабург Е. И., Иванова А. Н., Наморадзе М. А.—Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, № 3, с. 375.
20. Азатян В. В.—Кин. и кат., 1977, т. 18, с. 1098.
21. Азатян В. В.—Физика горения и взрыва, 1975, т. III, № 2, с. 256.
22. Азатян В. В., Динабург Е. И., Наморадзе М. А.—Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, № 5, с. 716.
23. Азатян В. В.—Усп. хим., 1965, т. 54, № 1, с. 33.

24. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. — ЖФХ, 1958, т. 32, № 10, с. 1193.
25. Шавард А. А. — Дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ-мат. наук. М., ИХФ АН СССР.
26. Налбандян А. Б., Варданян И. А. — Современное состояние проблемы газозафазного окисления органических соединений. Ереван, АН АрмССР, 1986.
27. Айвазян Р. Г. — Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., ИХФ АН СССР, 1987.
28. Baulch D. L., Drisdale D. D., Horne D. A., Lloyd A. C. — Evaluated Data for High Temperature Reactions, 1972, v. 1. Butterworths.
29. Азатян В. В. — Хим. физика, 1982, т. 1, № 4, с. 492.
30. Азатян В. В., Алиев Р. Г., Мартоян Г. А., Арутюнян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А. — Кин. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1592.
31. Пятницкий Ю. И. — Кин. и кат., 1986, т. 27, № 5, с. 1081.
32. Азатян В. В., Сорока Л. Б. — Кин. и кат., 1981, т. 22, № 3, с. 279, 794.
33. Kaufman F. — Progress in Reaction Kinetics, 1961, v. 1, p. 3, Butterworths.
34. Семенов Н. Н., Азатян В. В., Сорока Л. Б. — ДАН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 152.
35. Kharyton Yu-B., Vaita Z. F. — Z. Phys., 1926, Bd. 39, № 2, s. 517.
36. Семенов Н. Н. — Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
37. Азатян В. В., Сорока Л. Б. — Кин. и кат., 1980, т. 21, № 6, с. 1595.
38. Азатян В. В., Шавард А. А. — Кин. и кат., 1979, т. 20, № 4, с. 823.
39. Азатян В. В., Склярченко В. И., Шавард А. А. — Хим. физика, 1983, т. 2, № 12, с. 1704.

Армянский химический журнал, т. 41, № 1—2, стр. 18—26 (1988 г.)

УДК 541.124.7 : 541.127 : 539.19

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТЕТРАФТОРГИДРАЗИНА С ВОДОРОДОМ

Е. Т. АЛИЕВ, Ю. Р. БЕДЖАНЫАН, В. П. БОГОСЛОВСКИЙ,
Ю. М. ГЕРШЕНЗОН, Г. Г. ПОЛИТЕНКОВА и В. Б. РОЗЕНШТЕЙН

Институт химической физики АН СССР, Москва

Поступило 10 XI 1987

Обнаружено изотермическое самовоспламенение смесей $N_2F_4(NF_2) + H_2$ при температурах, близких к комнатной, и смесей $NF_2 + H_2$ при $T = 500—800$ К. Установлен механизм реакции и определены константы скорости стадий разветвления и обрыва цепей. Показано, что разветвление цепей в системе $N_2F_4(NF_2) + H_2$ реализуется в реакциях радикала NF в метастабильном электронно-возбужденном состоянии $^1\Delta$.

Рис. 3, библиограф. ссылок 10.

С именем Налбандяна связаны яркие и убедительные доказательства явления разветвления цепей в реакциях окисления. Классическими стали результаты экспериментов по тушению изотермического самовоспламенения водорода с помощью стержней и по его инициированию путем введения активных центров реакции [1]. Более поздние работы [2] позволили установить природу активных центров многих разветвленных цепных реакций (РЦР) окисления и измерить их концентрации методом ЭПР. В частности, одновременные измерения концентраций атомов водорода и кислорода и гидроксильных радикалов вблизи нижнего предела самовоспламенения водорода с кислородом [3] позволили провести количественное описание этой модельной развет-