

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВИТИЕ ЦЕПЕЙ В РАЗРЕЖЕННЫХ ПЛАМЕНАХ

Е. Н. Александров

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119991 Москва, chembio@sky.chph.ras.ru

Сделан анализ работ по горению водорода при низких давлениях, уточняющий вклад в газофазную часть процесса каталитических реакций, протекающих на стенке реактора. Для объяснения противоречий, сохраняющихся в ряде работ, предложена и проверена в эксперименте новая модель гетерогенной гибели активных центров реакции, согласно которой диффузионная область обрыва цепей реализуется в стандартных условиях опытов в вакуумном пламени гремучей смеси при давлении газа в реакторе в тысячу раз меньше, чем граничное давление, устанавливаемое предыдущими моделями, ниже которого диффузионная область обрыва цепей образоваться не могла.

Ключевые слова: разреженное пламя, разветвление цепей, атомы и радикалы, цепной взрыв.

ВВЕДЕНИЕ

С помощью концепции разветвленно-цепных процессов (РЦП) цепной взрыв, протекающий в глубине полуострова воспламенения, в 1958 г. был описан количественно, но согласие расчета с экспериментом вблизи первого предела получить не удавалось из-за процессов на поверхности реактора, которые неконтролируемым образом влияли на горение [1–20]. Диагностика разреженных пламен, адекватная проблеме, отсутствовала. Для получения информации о горении газов вблизи первого предела воспламенения потребовался метод регистрации активных центров реакции (АЦ), на несколько порядков более чувствительный, чем применявшиеся ранее.

В начале 1980-х годов эту задачу удалось решить [21]. Реакции, создающие помехи, были идентифицированы и изучены [22–24]. Модель взаимодействия процессов в газе и на поверхности удалось радикально улучшить, вследствие чего исчезла необходимость в труднопроверяемых гипотезах, применяемых ранее для объяснения противоречивых результатов эксперимента [6, 20–31].

Итогом исследований лаборатории Н. Н. Семенова в последние годы его жизни стало количественное описание РЦП в пределах всего полуострова воспламенения, которое не удавалось сделать в течение полувека [1, 6, 21–24]. Далее рассмотрены работы, авторы которых пытались реализовать концепцию

Н. Н. Семенова о связи разветвленно-цепных и каталитических гетерогенных процессов [5, 6] и о гетерогенном развитии цепей (ГРЦ) [6, 9]. В 2005 г. проблеме исполняется 75 лет [1, 9, 10], и анализ современных данных через призму основополагающих работ представляется вполне оправданным.

1. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Первое предположение о ГРЦ было высказано в 1930 г. [10]. Авторы работы [10] обнаружили возгорание гремучей смеси при внесении кварцевого стержня в место пересечения струй водорода и кислорода. Обсуждение опытов [10] в работах [1, 4, 11, 12] закончилось выводом, что на кварце происходило не разветвление, как полагали авторы [10], а интенсивное зарождение цепей.

В 1933 г. авторы работы [11] сообщили о неудачных попытках получить вспышку гремучей смеси в нагретом серебряном реакторе. Обнаруженную зависимость процесса воспламенения от материала реактора объяснили гипотезой об образовании на поверхности серебра активных летучих реагентов, которые, выходя в объем, уничтожали АЦ в газе. Сократив время впуска смеси в реактор, А. Б. Налбандян получил в нем стандартное воспламенение [12] и объяснил основную часть «эффекта» разбавлением смеси парами воды.

Третья дискуссия о гетерогенном развитии цепей развернулась на Совещании по гетерогенному катализу (1953 г.), на котором Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский предложили конкретную схему разветвления цепей в ре-

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32943).

акции хлорирования этана на поверхности катализатора $ZnCl_2$ [5]. В Нобелевской лекции Н. Н. Семенов окончательно сформулировал концепцию ГРЦ [9].

Четвертая попытка была предпринята в 1971–1972 гг. в связи с обнаружением при горении гремучей смеси аномально глубоких выгораний, превышающих «теоретические» в 20 раз [13]. Их причиной оказалось не цепное (изотермическое), как полагали вначале авторы работ [13, 14, 17–19], а тепловое самоускорение РЦП [20]. Этот вывод можно было бы сделать и из результатов более ранних работ [2, с. 546] и [6, с. 518], в которых был измерен разогрев реагирующей гремучей смеси и найдено давление ($p = 1.2$ Торр), выше которого тепло решающим образом ускоряло процесс разветвления цепей. Следующая попытка объяснить эксперимент гипотезой о ГРЦ была сделана в связи с обнаружением в изотермических условиях аномально глубоких выгораний гремучей смеси [14] при $p < 0.4$ Торр, которые превышали теоретические значения на порядок.

Причиной таких аномально глубоких выгораний, однако, оказался ингибитор, производимый в реакции АЦ с вакуумной смазкой и повышающий давление на первом пределе [21–24]. Выгорание ингибитора, накопившегося в период индукции воспламенения, было похоже на проявление гетерогенного разветвления цепей, так как в процессе воспламенения происходил переход реагирующей системы от завышенного первого предела к нормальному пределу, находящемуся на 25 % ниже.

После удаления вакуумной смазки из коммуникаций и реактора аномально глубокие выгорания исчезли полностью и обнаружилось недогорание гремучей смеси до величины, рассчитанной в предположении постоянной удельной скорости гетерогенной гибели цепей. Причиной самоторможения реакции оказалось гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей, ранее маскируемое искажениями, создаваемыми смазкой. Это взаимодействие было изучено и введено в механизм разреженного пламени гремучей смеси [21–24].

Замена стеклянных вентилях со смазкой на тефлоновые «бессмазочные» вентили привела к понижению давления на первом пределе воспламенения в 10–30 раз и появлению так называемого «вакуумного» пламени, так как длина свободного пробега частиц превысила размер реактора [24].

Авторы работы [18] в 1984 г. предприняли нестандартную попытку сохранить гипотезу о гетерогенном разветвлении цепей. Очистив реактор от смазки, они нашли условия, при которых исчезли аномально глубокие выгорания, связанные со смазкой, и появились аномально глубокие выгорания, вызванные уменьшением вероятности гетерогенной гибели АЦ (ϵ) на холодной поверхности металлического вентиля, специально поставленного на входе в реактор. Уменьшение ϵ происходило в процессе блокирования свободных валентностей поверхности пленкой сорбированной воды, образующейся в нагретой части реактора, в котором сгорала гремучая смесь. (Эффект такой пассивации поверхности парами воды был обнаружен Р. Вудом в 1922 г. [25].)

Последняя известная попытка выявить разветвление цепей на кварцевой поверхности была предпринята в опытах с горением силана и закончилась обнаружением хемилюминесценции стенки, более яркой, чем свечение центральной зоны реактора [26]. Этот факт авторы сочли подтверждением гипотезы о гетерогенном разветвлении цепей. Следует отметить, что альтернативное объяснение, не требующее применения гипотез, они не рассматривали. Авторам работы [26] удалось в новых условиях воспроизвести эффект Алеа, Габера, Налбандяна [10, 12], состоявший в зарождении цепей на поверхности кварца. Образующийся при горении силана чистый кварц, конденсирующийся на поверхности, по-видимому, создавал достаточно развитую структуру, на которой протекала интенсивная каталитическая реакция зарождения цепей [10, 12, 26], сопровождающаяся сильной хемилюминесценцией (см. также [27]).

Три первые попытки объяснить непонятные результаты эксперимента в разреженных пламенах гетерогенными каталитическими реакциями, выполненные в 1930–1950-е годы с участием Н. Н. Семенова и С. Н. Хиншельвуда, были наиболее удачными [5, 9, 10–12]. Выводы этих работ в том или ином виде подтвердились позже. Четыре последующие попытки завершились объяснением непонятных результатов апелляцией к гипотезе о гетерогенном разветвлении цепей [13–15, 17–19]. Их трудно назвать успешными, так как в итоге в опубликованных работах этих авторов до сих пор не появилось ни одной константы скорости искомой реакции гетерогенного разветвления цепей.

Дискуссии о ГРЦ, ставшие к 1970-м годам неэффективными, показали, что лимитирующим фактором было отсутствие методик, способных следить за АЦ, выходящими с поверхности. Для изучения газофазных РЦП была создана чувствительная методика резонансной флуоресцентной спектроскопии (РФС) разреженных пламен [21]. РФС позволила повысить надежность выводов и сократить время изучения сложных газофазных и гетерогенных процессов.

2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КОНЦЕПЦИИ ГРЦ

Концепция ГРЦ на базе РЦП в основном развивалась в России. Современное состояние проблемы определяется результатами, полученными разными методами двумя группами последней лаборатории Н. Н. Семенова.

В работе [16] была сформулирована задача: выяснить причину расхождений теории и опытов («аномальностей») путем поиска неучтенных гетерогенных реакций или ошибок эксперимента (см. [16, с. 631]).

Для решения нестандартной проблемы ГРЦ авторы работ [15, 17, 18, 28, 29] использовали стандартные методики. Группа, применившая впервые РФС к разреженным пламенам, получила существенно новые результаты [21–24].

В работах [15, 17, 26, 29] с помощью ИК-спектроскопии и в соответствии с возможностями методики, имеющей порог чувствительности по молекулярным компонентам 10^{14} см⁻³ и не регистрирующей атомы и радикалы, была изучена гетерогенная реакция $H + O_2$ [29], ранее исследованная другими авторами с регистрацией радикала OH [30], обнаружено упомянутое выше интенсивное свечение поверхности [26] и изучены ИК-спектры поверхности силикагеля, на которую осаждались продукты горения силана.

Выводы этого цикла исследований, гипотетичность которых объясняется неадекватностью методики и решаемой задачи, изложены в работе [17].

Неожиданным выглядит итоговый вывод [17] не о явно назревшей необходимости улучшения методики, примененной в работах [15, 26, 28, 29], а о недостаточности теории Н. Н. Семенова для количественного описания кинетики в полуострове воспламенения. Отказ использовать по назначению теорию, удосто-

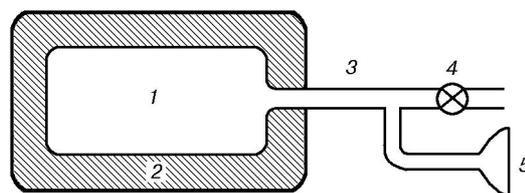


Рис. 1. Реакционный объем:

1 — нагреваемая часть, 2 — печь, 3 — трубка для ввода газа, 4 — стеклянный вентиль с вакуумной смазкой, 5 — мембрана манометра; при изучении воспламенения гремучей смеси элементы 1, 2 нагревали до $700 \div 800$ К, элементы 3–5 находились при комнатной температуре ($T \approx 300$ К)

енную Нобелевской премии, зафиксирован в нескольких работах этой группы (см. обзор [17] и библиографию в нем). В [17] сделан вывод, что с помощью линейного приближения теории Н. Н. Семенова [1] «можно описать только предел воспламенения, но не протекание реакции во времени» [17, с. 183]. В [15, 17, 26, 29] применен необычный способ доказательств, в котором главным аргументом является не согласие теории и опытов [1, 6, 20–24], а отсутствие такого согласия. Наиболее «яркие» расхождения опытов с теорией Н. Н. Семенова, обнаруженные в 1971–1972 гг. и исчезнувшие после удаления смазки из реактора [22], до 1999 г. рассматривались как основной аргумент в пользу схемы, в которой «учтено гетерогенное развитие цепей» [17, 28]. Авторы работ [15, 17, 28] рассмотрели набор сугубо гипотетических гетерогенных реакций, не содержащий ни одной конкретной новой реакции с измеренной константой скорости, как альтернативу изученному механизму горения водорода, в котором известны константы скорости всех реакций [6, 24]. (Возможность гетерогенного разветвления цепей достаточно полно была проанализирована Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским в 1953–1955 гг. на примере не гипотетической, а реальной реакции на катализаторе $ZnCl_2$ [5]. Авторы [15, 17, 26, 29] на работу [5] не ссылаются.)

В монографии [6, с. 512–522] количественно описано именно протекание реакции во времени в опытах [31] при давлении смеси, превышающем давление на пределе в $3.6 \div 10.9$ раз, и дана оценка: «Согласие теории и опытов прекрасное» [6, с. 519], противоположная оценке из работы [17].

Признание эффективности теории РЦП имеется, в частности, в монографии [8], авторы которой сослались на согласие теории Н. Н. Се-

менова и опытов, выполненных автором настоящей работы в 1973 г. вблизи предела воспламенения [8, с. 415, рис. 137].

В работах [19–24, 32–35] при поиске новых гетерогенных реакций использовали теорию РЦП в качестве рабочего инструмента, что с помощью новой экспериментальной базы позволило найти причину каждого расхождения теории с опытом. Этой группой исследователей, наладившей методику слежения за АЦ на уровне концентрации 10^8 см^{-3} , за последние два десятилетия были обнаружены и/или количественно изучены: гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей, проявляющееся в увеличении константы скорости гетерогенной гибели атомарного водорода при увеличении количества атомарного водорода, сорбированного на поверхности реактора [23]; реакция молекулярного кислорода (газ) с азотсодержащими радикалами NH и NH_2 , находящимися на поверхности, которая сопровождалась высоким энерговыделением, достаточным для интенсивного выхода с поверхности атомарного водорода [34]; уменьшение вероятности гетерогенной гибели атомарного водорода вследствие «пассивации» поверхности пленкой сорбированной воды, образующейся при горении водорода, что имитировало процесс гетерогенного разветвления цепей [21, 24, 35]; гетерофазное взаимодействие АЦ с находящимися на поверхности сложными углеводородами, приводящее к образованию летучего ингибитора, повышающего первый предел и при выгорании создающего «эффект» гетерогенного разветвления цепей [21–24]; гетерогенная реакция гибели атомарного кислорода на поверхности, контактирующей с парами фосфора, скорость которой в определенных условиях пропорциональна заселенности поверхности сорбированным молекулярным фосфором [21].

3. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРЦ

Намечено адаптировать новые, обнаруженные в работах [19, 21–24, 32–35] гетерогенные факторы к схеме реакции горения водорода, для чего необходимо:

- объяснить особенности надежной традиционной методики классических работ [6, 31] и обосновать непротиворечивость основных результатов, полученных после

усовершенствования методики в работах [19, 21–24, 32–35];

- обосновать применение новой, практически важной модели гетерогенной гибели АЦ в реакторе с «пятном», в районе которого может погибать основная часть АЦ, и обозначить границы применимости этой модели;
- количественно разработать критерий автономного сгорания порции смеси, введенной в нагретый реактор, состоящий из двух смежных частей, не перекрываемых в процессе воспламенения, для чего нужно рассчитать время появления в реакторе ингибитора, произведенного АЦ из смазки, и сравнить его с временем сгорания смеси, введенной в нагретый реактор.

4. СОВРЕМЕННАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА ИЗУЧЕНИЯ ГРЦ

Надежный статический метод классических работ, с помощью которого создана теория РЦП, был дополнен спектроскопией в области вакуумного ультрафиолета, методом электронного парамагнитного резонанса, хемилюминесцентной диагностикой и прецизионной манометрией. Основной стала оптическая, т. е. нелазерная, методика РФС, порог чувствительности которой вполне достаточен для слежения за АЦ как в пределах, так и вне полуострова воспламенения. Детально методика РФС и другие методы, примененные нами к изучению гетерогенных процессов, изложены в работах [21, 23, 27].

4.1. Особенности и анализ надежности статического метода работ [1, 3, 4, 6, 31] и его усовершенствование

Опыты по воспламенению гремучей смеси обычно проводили на статической установке в реакторе, который был присоединен к вакуумной системе и помещен в нагреваемую печь (рис. 1). Для измерения скорости реакции был разработан регистрирующий манометр с чувствительностью $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$ Торр [19, 21–24].

В классических работах ($p > 1$ Торр) полагали, что основная часть АЦ погибает на стенках нагретой части реактора [6, 31]. Такое утверждение, перенесенное без анализа в область низких давлений на первом пределе (p_1)

[14, 16–18, 28], оказалось уязвимым для критики [21–24]. Вероятность гибели атома водорода, основного АЦ реакции горения водорода, на поверхности равна

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_r + \alpha\varepsilon_{spot}, \quad (1)$$

где ε_r — вероятность гибели АЦ на стенке нагретого реактора; α — вероятность выхода АЦ из реактора в подводящую трубку, равная отношению площадей поперечного сечения трубки и поверхности реактора; ε_{spot} — вероятность гибели на «пятне», которым являлось входное отверстие в трубку, ведущую от реактора к ближайшему вентилю со смазкой. Вероятность гибели АЦ на чистой кварцевой поверхности равна $\varepsilon_r \approx 10^{-6}$, в то время как на вакуумной смазке она близка к 0.1 [21] (в стандартных опытах $\alpha = (4 \div 5) \cdot 10^{-3}$).

Подстановка указанных величин в (1) показала, что вероятность гибели на «пятне» на 1–2 порядка больше, чем вероятность гибели АЦ на стенке реактора. В этом случае основная часть гетерогенно погибающих АЦ уходила в трубку, направляющую этот поток к вентилю со смазкой. Продукты реакции АЦ со смазкой появлялись в реакторе через 1 ÷ 3 с после впуска смеси [22].

Видимо, поэтому авторы [6, 31] опубликовали только результаты, полученные в зоне начальных давлений $p_0 \geq 0.38$ Торр, в которой чистая смесь после впуска в реактор успевала сгореть до появления в нем примесей, искажающих горение.

Искажение величины p_1 ингибитором вело к ошибке в измеренной константе скорости реакции разветвления цепей (K_2). Учтя среднее завышение p_1 на 25 % [14, 22], рассчитали максимальную ошибку в опыте [31], близком к пределу ($p_0 = 0.38$ Торр). Величину p_1 варьировали в факторе разветвления (φ) [6, 31]:

$$\varphi_k = 2K_2[O_2](1 - p_1/p_0), \quad (2)$$

$$\varphi_d = 2K_2[O_2](1 - p_1^2/p_0^2) \quad (3)$$

для кинетической (2) и диффузионной (3) областей обрыва цепей [6]. Изменение величины p_1 от 0.11 до $0.11/1.25 = 0.088$ Торр в факторе φ_k вело к ошибке в K_2 , равной 8 %: $(1 - 0.088/0.38)/(1 - 0.11/0.38) = 1.08$, а для φ_d — к ошибке K_2 , равной 3 %*. Осредненная ошибка величины K_2 , приведенная в справочнике [7], оказалась в три раза больше.

*Эта ошибка не важна, если гибель АЦ лимитирует только диффузия.

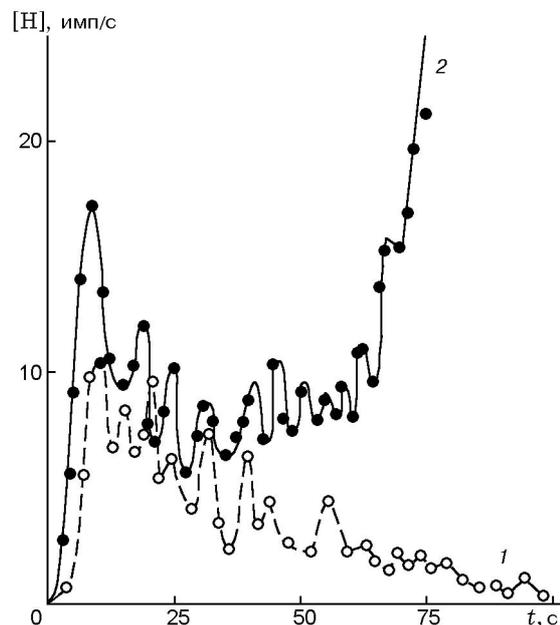


Рис. 2. Зависимость индуцированной на линии $\lambda = 1216$ Å концентрации атомов водорода, регистрируемых методом РФС, от времени при $p_0 = 0.98p_1$ (1) и $1.025p_1$ (2)

Мы видим, что надежный статический метод классических работ [1–4, 6, 31] оказался малочувствительным к завышению предела, связанному со смазкой (при $p_0 \geq 0.38$ Торр) [6, 31].

4.2. Контроль работы статического метода классических работ

Эффективность спектрального контроля за появлением примесей ингибитора в реакторе видна из рис. 2, где даны зависимости концентрации атомарного водорода от времени, полученные в зоне аномально глубоких выгораний при горении стехиометрической гремучей смеси в реакторе со смазкой. Кривая 1 получена при $p_0 < p_1$, кривая 2 — при $p_0 > p_1$. Видно, что сразу после ввода смеси в реактор произошло увеличение концентрации атомарного водорода [H]. По истечении нескольких секунд зависимость $[H] = f(t)$, пройдя через максимум, уменьшалась, т. е. начиналось торможение реакции. Появление ингибитора в реакторе через несколько секунд после ввода в него реагента означало, что ингибитор не был внесен вместе с порцией рабочей смеси и не находился в реакторе вследствие недостаточной его откачки. Торможение реакции ингибитором при $p_0 < p_1$

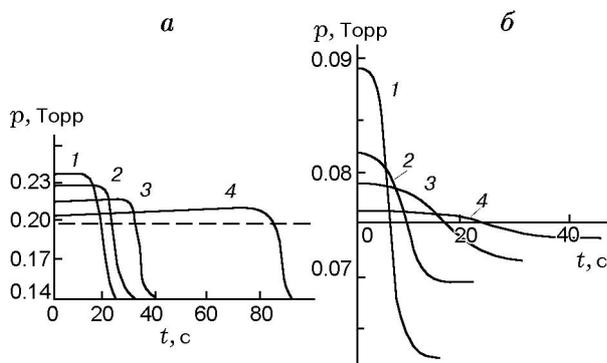


Рис. 3. Изменение давления при воспламенении гремучей смеси в кварцевом реакторе в опытах без вымораживания (а) и с вымораживанием примесей жидким азотом (б):

а — $p_1 = 0.195$ Торр, p_0/p_1 : 1 — 1.18, 2 — 1.10, 3 — 1.09, 4 — 1.025; б — $p_1 = 0.075$ Торр p_0/p_1 : 1 — 1.19, 2 — 1.093, 3 — 1.053, 4 — 1.013 [24]

приводило к исчезновению атомов через 100 с (кривая 1 на рис. 2) и остановке реакции при малом ($\approx 1\%$) выгорании. При $p_0 > p_1$ в ходе осциллирующей реакции с участием АЦ происходило более интенсивное уничтожение ингибитора (кривая 2 на рис. 2), которое заканчивалось вспышкой и выгоранием половины смеси. Таким образом, с помощью РФС была выяснена причина anomalно глубоких выгораний и проверены чистота смеси и тщательность от качки реактора.

Для очистки реактора от воздействия смазки применяли систему криогенных ловушек в виде U-образных участков вакуумных коммуникаций. Эффективность криогенных ловушек видна из следующих результатов.

На рис. 3,а представлено изменение давления в реакторе при сгорании гремучей смеси вблизи первого предела в зоне максимально высоких конечных выгораний на первом пределе ($\eta_{fin} = 0.5 \div 0.6$), которые появлялись сразу после смены смазки на ближнем к реактору вентиле и уменьшались до $\eta_{fin} = 0.3 \div 0.4$ после сотни вспышек смеси, введенной в реактор. Прирост давления в периоде индукции воспламенения (Δp) вызван явно посторонним фактором, так как зависел от сорта применяемой смазки и исчезал, как правило, после 300 ÷ 400 вспышек смеси в реакторе. Замена гремучей смеси такой же порцией инертного газа приводила к исчезновению роста давления, т. е. в этом случае $\Delta p = 0$. После 2000 ÷ 3000 опытов усохшую смазку заменяли свежей. В кон-

це каждой такой серии опытов «эффект» anomalно глубокого выгорания практически отсутствовал.

На рис. 3,б представлено изменение давления при воспламенении гремучей смеси в том же реакторе после ввода в действие («включения») системы очистки. Искаженные кривые превратились в изящные функции $p = f(t)$, близкие к теоретическим для диффузионной области обрыва цепей [21]. Диффузионная область, вместо ожидаемой кинетической, возникла в этих опытах потому, что атомы водорода сорбировались в основном не на ближней нагретой стенке реактора диаметром 5 см, а в криогенной ловушке, находящейся на расстоянии 40 см от центра реактора. Устранение смазки из реактора при замене входных стеклянных вентилей на тефлоновые без применения криогенной ловушки привело к появлению кинетического режима обрыва цепей при давлении на первом пределе, понизившемся до $10^{-2} \div 10^{-3}$ Торр.

5. КРИТЕРИЙ АВТОНОМНОГО ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Для представления о масштабе времени диффузии АЦ в пределах замкнутого реактора был сделан расчет времени перемешивания смеси (τ_{mix}), прошедшего от момента ввода смеси в реактор до появления в нем ингибитора. Эту величину сравнивали с временем сгорания смеси (τ_{comb}) при характерном для anomalно глубоких выгораний давлении на первом пределе $p_1 = 0.1$ Торр и $T = 800$ К. Расчет времен диффузии выполнялся по формуле

$$\tau_{dif} = l^2 p / a D_0 \cdot 760 \tag{4}$$

для цилиндрического реактора диаметром 5 см и длиной 10 см, соединенного с ближним вентилем трубкой диаметром 8 мм и длиной $l = 30 \div 40$ см. Здесь D_0 — коэффициент диффузии (при давлении 760 Торр); p — давление; a — коэффициент, равный 6, 4 и 2 соответственно для трехмерного, двумерного и одномерного случаев. Взяв из [6, с. 527] $D_0 = 9.2$ см²/с при $T = 800$ К, для времени диффузии от стенки до стенки получили $\tau_{dif} = (5 \div 10)^2 \cdot 0.1 / (6 \cdot 9.2) \times 760 \approx 10^{-4}$ с ($T = 800$ К в реакторе и 300 К в трубке). Умножив эту величину на отношение площади поверхности реактора (200 см²) к площади сечения трубки (0.6 см²), нашли время —

≈ 0.04 с, необходимое для входа атома в трубку, в конце которой находился вентиль, покрытый смазкой. Время диффузии атома Н по трубке до вентиля (при $a = 3$) оказалось равным 0.05 с, время диффузии ингибитора с $D_0 = 0.2$ см²/с от вентиля до реактора — 0.35 с. Таким образом, $\tau_{mix} = 0.35 + 0.05 + 0.04 = 0.44$ с при $p = 0.1$ Торр.

Рассчитанное время перемешивания смеси в ближнем к первому пределу опыте из работы [31], результаты которого согласуются с расчетом, при среднем для этого опыта давлении гремучей смеси $0.5(p_0 + p_{fin}) = 0.32$ Торр и при $a = 3$ составило $\tau_{mix} = 1.41$ с (здесь p_0 и p_{fin} — начальное и конечное давление). Практическое совпадение этого времени ($\tau_{mix} = 1.41$ с) с наблюдавшимся временем сгорания смеси ($\tau_{comb} = 1.3$ с) в данном опыте означает, что авторы [31] в 1958 г., проверив диапазон давлений $p_0 = 1.2 \div 0.1$ Торр, обнаружили согласие теории и опытов только в области $p_0 \geq 0.38$ Торр. Именно в области взаимодействия пламени с вакуумной смазкой при давлениях $p_0 < 0.4$ Торр в 1973 г. авторы работы [14] «обнаружили» аномально глубокие выгорания.

В свете изложенного необходим критерий автономного воспламенения

$$\tau_{comb} = \tau_{mix} = l^2 p_b / a D_0 \cdot 760, \quad (5)$$

с помощью которого можно рассчитать граничное давление p_b . В зоне давлений $p_0 > p_b$ воспламенение смеси в нагретой части реакционного объема не должно зависеть от реакций, протекающих в холодном объеме реактора.

Подчеркнем, что все без исключения известные случаи аномально глубокого выгорания, обнаруженные в изотермических условиях, не согласовались с теорией Н. Н. Семенова потому, что получены при $p_0 \leq p_b$ [14, 17, 18, 28], т. е. в зоне искажающего воздействия на пламя продуктов реакции АЦ с вакуумной смазкой.

6. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА С ПЯТНОМ И ГРАНИЦЫ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

Вопреки модели с равномерным распределением ε по поверхности [1, 6], согласно которой кинетическая область обрыва цепей в стандартных опытах должна реализоваться при давлении смеси меньше $1 \div 1.5$ Торр [6], диффузионная область была обнаружена в вакуумном пламени гремучей смеси при давлении $0.003 \div 0.01$ Торр [21].

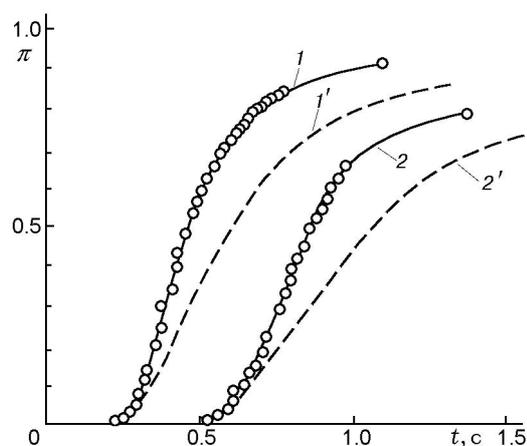


Рис. 4. Зависимость параметра π от времени, определенная экспериментально в работе [31] при $p_0 = 0.63$ (1) и 0.38 Торр (2) и рассчитанная для тех же условий в [16] (кривые 1', 2'):

$\pi = \eta - \xi/2$, где η — доля прореагировавшего кислорода, ξ — отношение концентрации атомарного водорода к начальной концентрации кислорода, в конце воспламенения $\xi \approx 0$ и $\pi = \eta_{fin}$

В поисках объяснения этого «эффекта» предположили, что в реакторе после поломки термомпары осталась крупинка металла размером 10^{-3} см, и рассчитали модель гетерогенной гибели в реакторе с реальными величинами: $\varepsilon = 10^{-6}$ на поверхности чистого кварца и $\varepsilon = 1$ на крошке металла («пятне»). Расчет показал, что в таком случае область обрыва цепей вплоть до давления $p \approx 10^{-3}$ Торр может оставаться диффузионной. Таким образом, модель реактора с пятном стала основой для фундаментального вывода: диффузионная область обрыва цепей может реализоваться при давлении в тысячу раз меньшем, чем предсказанное моделями гетерогенной гибели классических работ [6, 31].

7. ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ОПЫТОВ

В работах [16, 31], выполненных в предположении обрыва цепей в кинетической области, обнаружено противоречие. Максимальная скорость реакции, измеренная в опытах, превышала «теоретическую» приблизительно в два раза, а конечное выгорание η_{fin} , измеренное в тех же опытах, практически совпало с «теоретическим» (рис. 4). Противоречие между повышенной скоростью реакции и незавышенной величиной η_{fin} авторы [16] объяснили гетерогенным развитием цепей, действовавшим стран-

ным образом только на скорость реакции. Противоречие исчезает, если допустить, что в опытах [31] имела место модель реактора с пятном и обрыв цепей происходил не в кинетической, как полагали авторы [6, 31], а в диффузионной области. Из отношения

$$\varphi_d/\varphi_k = (1 + p_1/p_0) \quad (6)$$

видно, что фактор разветвления для диффузионной области обрыва цепей в $(1 + p_1/p_0)$ раз больше, чем для кинетической области [6, 21, 24]. Такое соотношение объясняется существенно разным «профилем» концентрации АЦ в реакторе для указанных областей. При прочих равных условиях максимальная и средняя концентрация АЦ и, следовательно, скорость реакции в диффузионной области в два раза выше, чем в кинетической [6, 24]. При этом расчетные значения η_{fin} для обеих областей отличаются всего на $3 \div 5$ % [6, 24].

Это значит, что в опытах [6, 31] имел место диффузионный режим обрыва цепей, так как в них были обнаружены конечная глубина превращения, нормальная для обеих областей, и скорость реакции, нормальная только для диффузионной области обрыва цепей.

Мы видим, что модель реактора с «пятном» помогла устранить противоречие между «аномально высокой» скоростью реакции и нормальной конечной глубиной превращения, которое долгое время служило аргументом в пользу гипотезы о гетерогенном разветвлении цепей на кварце [16, 17].

ВЫВОДЫ

1. Тщательное изучение возможности гетерогенного разветвления цепей на кварцевой поверхности, выполненное в течение полувека с участием Н. Н. Семенова и С. Хиншельвуда и сотрудников их лабораторий, в итоге не привело к появлению хотя бы одного достоверного результата, означающего измеренную скорость такого процесса. То есть после модернизации методики эксперимента и уточнения теории разветвленно-цепных процессов гипотеза о разветвлении цепей на кварце [13, 14, 17, 19] себя исчерпала.

2. Модель реактора с «пятном», согласно которой диффузионная область обрыва цепей реализуется при очень низких давлениях, оказалась полезной, так как объяснение опытов работы [31] с ее помощью устранило противоре-

чие между завышенной скоростью реакции и незавышенной глубиной превращения.

3. Эксперименты, выполненные в разреженном и вакуумном пламенах гремучей смеси в пределах полустрова воспламенения, количественно описываются с помощью уточненной теории Н. Н. Семенова.

4. Информация, полученная в первых работах по изучению гетерогенного развития цепей, не потеряла ценности до сих пор, так как позволила в первом приближении объяснить результаты работ 1970-х и 1980-х годов, в которых были обнаружены ингибитор, производимый гетерогенной реакцией [21, 22] (модель Хиншельвуда [11]), и свечение поверхности в реакции горения силана [26], вызванное высокой скоростью зарождения цепей на поверхности агломератов кварца, являющегося конечным продуктом (модель Алеа, Габера, Налбандяна [10, 12]).

5. Концепция гетерогенного развития цепей, сформулированная Н. Н. Семеновым и В. В. Воеводским, как задача «нащупывания» связи между областями разветвленно-цепных процессов и гетерогенного катализа, не исчерпывается девятью новыми гетерогенными реакциями, изученными в работах [15, 18–24, 26, 32–34]. Перспективной для изучения методом резонансной флуоресцентной спектроскопии, в частности, является реакция хлорирования этана на катализаторе $ZnCl_2$, которая согласно [5] должна быть разветвленно-цепной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Кондратьев В. Н., Зискин М. И. Радикалы ОН в пламени водорода при низких давлениях // Журн. физ. химии. 1937. Т. 9. С. 542.
3. Кондратьев В. Н. Спектроскопическое изучение химических газовых реакций. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1944.
4. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
5. Семенов Н. Н., Воеводский В. В. Доклад на Совещании «Гетерогенный катализ в химической промышленности» (1953 г.). М.: Госхимиздат, 1955. С. 233.
6. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
7. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.

8. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
9. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. Приложение II. С. 406, 410–411.
10. Aleya H. N., Haber F. Ignition of hydrogen-oxygen mixture by quartz rod // J. Phys. Chem. 1930. V. B-10, P. 193.
11. Hinshelwood C. N., Williamson T. W. The Reaction between Hydrogen and Oxygen. Oxford, 1934.
12. Налбандян А. Б. Фотохимическое и цепное окисление водорода: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1942.
13. Азатян В. В., Александров Е. Н. Изучение пульсирующего горения окиси углерода при низких давлениях // III Всесоюз. симп. по горению и взрыву, 1971, Ленинград // Горение и взрыв. М., 1972. С. 645.
14. Азатян В. В., Александров Е. Н., Хачатрян М. С. О величине выгорания H_2 вблизи первого предела воспламенения // Физика горения и взрыва. 1973. Т. 9, № 3. С. 456–457.
15. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Кадущин А. А. и др. Эмиссионные спектры и активные промежуточные продукты разреженного пламени силана с O_2 и NCl_3 // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26, № 6. С. 1287.
16. Азатян В. В., Семенов Н. Н. О роли отрицательного взаимодействия цепей и гетерогенных реакций активных центров цепей при горении водорода // III Всесоюз. симп. по горению и взрыву, 1971, Ленинград // Горение и взрыв. М., 1972. С. 631.
17. Азатян В. В. Роль гидропероксидных радикалов в процессах цепного горения // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 180.
18. Азатян В. В., Шавард А. А. О закономерностях разветвленно-цепных процессов при низких давлениях и некоторые вопросы методики эксперимента // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1285–1298.
19. Александров Е. Н. Некоторые особенности горения водорода и окиси углерода вблизи первого предела воспламенения: Дис. ... канд. хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1975.
20. Веденеев В. И., Гершензон Ю. М., Поройкова А. И. и др. Кинетика горения водорода над первым пределом воспламенения в диффузионной области обрыва цепей // Кинетика и катализ. 1971. Т. 22, вып. 1. С. 86.
21. Александров Е. Н. Кинетическая резонансно-флуоресцентная спектроскопия разреженных пламен: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1986.
22. Aleksandrov E. N., Arutyunov V. S., Dubrovina I. V., Kozlov S. N. Kinetics of hydrogen oxidation near the lower explosion limit // Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. P. 817.
23. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н. Гетерогенное отрицательное взаимодействие цепей в реакции окисления водорода // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 5. С. 765.
24. Александров Е. Н. Количественное описание разреженных пламен (H_2 или P_4 с O_2) // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 6. С. 1273.
25. Вуд Р. Физическая оптика: Пер. с англ. Л.; М., 1936.
26. Азатян В. В., Айвазян Р. Г. Гетерогенное цепное воспламенение силана и участие поверхности в разветвлении цепей // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1086–1095.
27. Радциг В. А. Парамагнитные центры на поверхности раскола кварца // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20, вып. 2. С. 456.
28. Азатян В. В. Новые закономерности в газофазных РЦП: Дис. ... д-ра хим. наук / ИХФ АН СССР. М., 1978.
29. Азатян В. В., Кислюк М. У. и др. Роль хемосорбции атомарного водорода в процессе цепного горения H_2 // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 583.
30. Foner S. N., Hudson R. L. The reaction of hydrogen atom with molecule O_2 on quartz surface // J. Chem. Phys. 1974. V. 23. P. 1955.
31. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. Исследование кинетики горения водорода над нижним пределом воспламенения // Журн. физ. химии, 1958. Т. 32. С. 1193.
32. Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Аналитическое описание гетерогенных реакций в микропористой среде // Хим. физика. 2001. Т. 20, № 3. С. 64.
33. Александров Е. Н., Кузнецов Н. М., Козлов С. Н. Смещение первого предела воспламенения гремучей смеси при взаимодействии с реагирующей поверхностью бора // Хим. физика. 2002. Т. 21, № 6. С. 14.
34. Александров Е. Н., Дубровина И. В., Жестков Б. Е. и др. О выходе атомов с кварца в газовую фазу при комнатной температуре // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305, № 1. С. 110.
35. Александров Е. Н., Козлов С. Н. Гетерогенное развитие цепей в разреженном пламени гремучей смеси // Докл. АН. 2004. Т. 399, № 5. С. 640.

Поступила в редакцию 22/II 2005 г.