

23. K. H. Homann, H. G. Wagner. 11-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1967, p. 371.
24. K. H. Homann. Comb. and Flame, 1967, **11**, 265.
25. B. L. Wersborg, J. B. Howard, G. C. Williams. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 929.
26. B. L. Wersborg, A. C. Jeung, J. B. Howard. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1439.
27. B. L. Wersborg, L. K. Fox, J. B. Howard. Comb. and Flame, 1975, **24**, 1.
28. A. D. Lorenzo, S. Masi. Termotecnica, 1975, **29**, 590.
29. A. D'Alessio, A. D. Lorenzo a. o. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 941.
30. A. D'Alessio, A. D. Lorenzo a. o. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1427.
31. Л. П. Гилязетдинов. ЖФХ, 1970, **44**, 1828.
32. Л. П. Гилязетдинов. ХТТ, 1972, **3**, 103.
33. Л. П. Гилязетдинов. ЖТФ, 1972, **46**, 816.
34. И. И. Самхан, Ю. В. Цветков и др. Коллоидный журнал, 1971, **33**, 885.
35. D. E. Jenson. Proc. Soc. L., 1974, **A338**, 375.
36. В. Ф. Суровикин. ХТТ, 1976, **1**, 111.
37. J. B. Howard. 12-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1969, p. 877.
38. Н. В. Лавров. ХТТ, 1976, **2**, 100.
39. В. Ф. Суровикин, А. В. Рогов, Л. В. Вершинин. ФГВ, 1975, **11**, **2**, 233.
40. П. А. Теснер, Э. Ф. Арефьева.— В сб.: Промысловая и заводская обработка природного газа. Под ред. О. Ф. Худякова. М., ВНИИГАЗ, 1976, с. 183.
41. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов и др.— В сб.: Промысловая и заводская обработка природного газа. Под ред. О. Ф. Худякова. М., ВНИИГАЗ, 1976, с. 195.
42. А. Г. Морозова, Р. Г. Аварбэ и др. Докл. АН СССР, 1975, **221**, 139.
43. G. Prado, J. Lahaye. J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biolog., 1973, **70**, 1678.
44. G. Prado, J. Lahaye. J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biolog., 1975, **72**, 483.
45. J. Lahaye, G. Prado, J. B. Donnet. Carbon, 1974, **12**, 27.
46. H. Marsh. Carbon, 1973, **11**, 254.
47. J. B. Donnet, J. Lahaye a. o. Carbon, 1974, **12**, 212.
48. B. F. Magnussen. 15-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1975, p. 1415.
49. A. Sjogren. 14-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1973, p. 919.
50. F. J. Wright. 12-th Symposium on Combustion. Pittsburgh, 1969, p. 867.
51. J. M. Jones, J. L. J. Rosenfeld. Comb. and Flame, 1972, **19**, 427.
52. Ф. Ф. Магульский. Токсичность двигателей внутреннего сгорания и пути ее снижения. М., изд. НИИАВТОпром, 1966, с. 206.
53. J. M. Khan, C. H. T. Wang, B. E. Langridge. Comb. and Flame, 1971, **17**, 409.
54. М. М. Вихерт, А. П. Кратко и др. Автомобильная промышленность, 1975, **10**, 8.
55. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре и др. ФГВ, 1974, **10**, **3**, 383.
56. Э. А. Грановский, В. Г. Кнорре, П. А. Теснер. ФГВ, 1976, **12**, **5**, 919.
57. В. Г. Кнорре, М. С. Копылов, П. А. Теснер. ФГВ, 1977, **13**, 6.
58. W. G. Parker, H. G. Wolfhard. J. Chem. Soc., 1950, 2038.

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗВЕТВЛЕНИЯ НА ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЙ ВЗРЫВ СМЕСЕЙ $F_2 + H_2(D_2)$

Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев

(Черноголовка)

В работе [1] представлены результаты количественного исследования реакции $F_2 + D_2$, инициированной фотоимпульсом, дано параметрическое описание процесса взрыва до не слишком больших глубин превращения реагентов на основе схемы реакции, включающей четыре наиболее быстрых процесса:

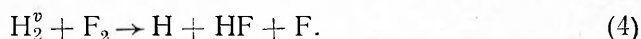




Определяет развитие реакции во времени в основном параметр $\Delta = 2 \cdot \alpha \nu \gamma^{-1}$. Здесь α — степень диссоциации молекул F_2 в течение фотоимпульса; ν — длина цепи при начальной температуре смеси $T = T_0$; $\gamma^{-1} = \Theta_{ад}$ — безразмерная (в единицах RT_0^2/E_2) адиабатическая температура смеси, соответствующая полному выгоранию F_2 ; E_2 — энергия активации лимитирующего акта продолжения цепи (2).

Приближенное аналитическое решение системы термокинетических уравнений, соответствующих схеме (0) — (3), находилось в удовлетворительном согласии с результатами эксперимента [1] в исследованном диапазоне изменения концентраций реагентов, давления и мощности инициирования. Найдено экспериментально критическое условие взрыва $\Delta_{кр} = 1$, разделяющее два режима протекания реакции — с небольшой глубиной превращения и полным превращением реагентов. Существование критического условия объяснялось [1, 2] конкуренцией теплового ускорения реакции и замедления ее вследствие гибели активных центров.

При проведении опытов вблизи критического условия взрыва и ниже его (когда концентрация атомов, зарождаемых в течение фотоимпульса, невелика) могут сказаться более медленные процессы, не включенные в приведенную выше схему, в которых меняется число атомов (процессы обрыва помимо реакции (3) или разветвления). Так, в работе [3] показано, что для описания кинетики реакции $F_2 + H_2(D_2)$ в подкритических условиях схему следует дополнить вторичными процессами с участием радикалов HO_2 и OH , а также процессом энергетического разветвления



В настоящей работе проведено экспериментальное исследование реакции $F_2 + H_2(D_2)$ в критических условиях с целью выявления роли энергетического разветвления. Сделан также количественный расчет развития взрывной реакции в надкритических условиях с учетом процессов релаксации колебательной энергии и разветвления. Проведено сравнение расчета с экспериментом и простым приближенным решением из [1].

Методика эксперимента приведена в [1]. Для выявления вклада энергетического разветвления в кинетику реакции, как и в работе [3], в систему добавляли CO_2 . Молекулы CO_2 эффективно понижают колебательную энергию системы, переводя ее в тепловую, что приводит к уменьшению вклада разветвления. Аналогично [1] исследовался переход к взрывному режиму в зависимости от начальных условий.

Критическое условие взрыва экспериментально достижимо изменением энергии инициирования, концентраций реагентов и полного давления. На рис. 1 представлена типичная зависимость критического давления смеси с постоянным содержанием F_2 , D_2 , O_2 . Не при неизменном инициировании от количества CO_2 . Характер изменения $p_{кр}$ аналогичен характеру изменения конечной глубины превращения реагентов с ростом концентрации CO_2 в квазиизотермическом случае (подкритические условия, см. рис. 1 в [3]). Как глубина превращения в квазиизотермических условиях, так и $p_{кр}$ заметно уменьшается при добавлении малых количеств CO_2 ; при увеличении CO_2 крутой спад кривых переходит в более пологий. Сходство зависимостей говорит об единстве причины их обуславливающей.

Уменьшение конечной глубины выгорания реагентов в [3] малыми добавками CO_2 объяснялось наличием в механизме реакции процесса

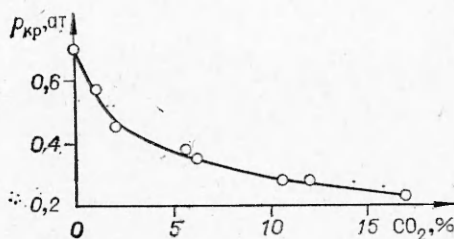


Рис. 1. Типичная зависимость $p_{кр}$ от содержания CO_2 в смеси состава: $[F_2]$ — 3%, $[D_2]$ — 4%, $[O_2]/[F_2]=0,3$, остальное He; степень диссоциации $\alpha = 10^{-3}$.

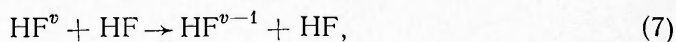
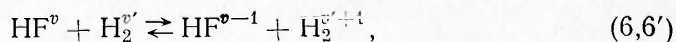
разветвления, роль которого уменьшается с ростом содержания CO_2 . Сходным образом объясняется и зависимость $p_{кр}$ от CO_2 : с добавлением CO_2 часть колебательной энергии DF переходит не к D_2 , а к CO_2 , теряясь далее в процессах $V-T$ -релаксации, что приводит к уменьшению колебательной энергии D_2 и соответственно к уменьшению вклада разветвления во взрывную реакцию. Вследствие этого критическое значение давления уменьшается (уменьшение вклада разветвления несколько компенсируется увеличением длины цепи ν , которая обратно пропорциональна давлению). Пологий участок кривой рис. 1 (сравнительно большое содержание CO_2) отражает ситуацию, когда колебательная энергия DF в основном переходит к CO_2 , разветвления нет, а небольшое уменьшение $p_{кр}$ связано с некоторым увеличением вероятности обрыва цепи с добавлением CO_2 (эффективность CO_2 в процессе (3) по отношению к He равна четырем [4, 5]).

В [1] найдено, что в широком диапазоне экспериментальных условий в смесях без CO_2 (есть разветвление) $\Delta_{кр}=1$. Пологому участку кривой рис. 1 (разветвление отсутствует) соответствует $\Delta_{кр}=1,6$. Существование критического условия для смесей, содержащих CO_2 , когда разветвление отсутствует, позволяет утверждать, что сделанный ранее [1] вывод о природе критического явления в инициированной фотоимпульсом реакции $F_2+H_2(D_2)$, как проявлении конкуренции между тепловым самоускорением реакции и замедлением ее вследствие гибели активных центров, в основе своей правилен. Однако заметное различие $\Delta_{кр}$ для смесей без CO_2 и с CO_2 , являющееся мерой влияния разветвления, говорит об определенном вкладе процесса разветвления в систему $R_2+H_2(D_2)$ в критических условиях. Можно предположить, что разветвление будет играть некоторую роль и в надкритических условиях протекания реакции $F_2+H_2(D_2)$, если они близки к критическим.

Изучалась глубина превращения фтора во взрывном режиме от времени (часть данных взята из [1]). Как и в [1], процесс характеризовался временем задержки t_s — временем достижения определенной глубины превращения. В опытах t_s определялось на глубине превращения $\lambda=2\gamma$. Диапазон изменения экспериментальных условий составлял: $[O_2]/[F_2]=0,1\div 2$, $[F_2]/[M]=2,5\div 10\%$, $[H_2]/[M]$, $[D_2]/[M]=2,5\div 10\%$, $p=0,05\div 0,8$ ат, $\alpha=(0,9\div 3)\cdot 10^{-3}$. Полученные экспериментальные данные сравнивались с результатами расчета на ЭВМ схемы, включающей процессы (0)–(4), дополненной процессом обрыва



а также процессами $V-V$ -обмена и $V-T$ -релаксации:



Форма фотоимпульса бралась в виде $I \sim \exp(-t/t_\phi)$ (в эксперименте $t_\phi=33$ мкс). Термокинетические уравнения, соответствующие схеме

процессов (0) — (8), имеют вид:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{k_1}{k_2^0} v (\kappa - \lambda) \chi - \frac{k_2}{k_2^0} v (1 - \lambda) \xi + (1 - \alpha) (\kappa - \lambda) \times \\ \times \frac{k_4 v^2 \varepsilon^2}{k_2^0 \gamma \Delta (1 + \varepsilon)^2} - \frac{k_3}{k_3^0} \xi, \quad (9)$$

$$\frac{d\chi}{d\tau} = \frac{k_2}{k_2^0} v (1 - \lambda) \xi - \frac{k_1}{k_2^0} v (\kappa - \lambda) \chi + (1 - \lambda) (\kappa - \lambda) \times \\ \times \frac{k_4 v^2 \varepsilon^2}{k_2^0 \gamma \Delta (1 + \varepsilon)^2} + (1 - \lambda) \delta \exp(-\delta \tau) - \frac{k_5}{k_3^0} \chi, \quad (10)$$

$$\frac{d\lambda}{d\tau} = \frac{k_3}{k_2^0} \gamma \Delta (1 - \lambda) \xi, \quad (11)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = 2 \frac{k_6}{k_2^0} \lambda v \left[(1 + \varepsilon) \varepsilon' - \frac{k_7}{k_8} (1 + \varepsilon') \varepsilon \right] - \frac{k_8^{\text{H}_2}}{k_2^0} (\kappa - \lambda) v \varepsilon - \frac{k_8^{\text{He}}}{k_2^0} \rho v \varepsilon, \quad (12)$$

$$\frac{d\varepsilon'}{d\tau} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon')}{\lambda} \gamma \Delta \frac{k_2}{k_2^0} (1 - \lambda) \xi - (\kappa - \lambda) \frac{k_6}{k_2^0} v \left[(1 + \varepsilon) \varepsilon' - \frac{k_7}{k_8} (1 + \varepsilon') \varepsilon \right] - \\ - 2 \frac{k_7}{k_2^0} v \lambda \varepsilon', \quad (13)$$

$$\Theta = \frac{1}{\gamma} \left(\lambda - \frac{q}{Q} (\kappa - \lambda) \varepsilon - 2 \frac{q'}{Q} \varepsilon' \lambda \right). \quad (14)$$

Здесь $\xi = [\text{H}]/2\alpha[\text{F}_2]_0$; $\chi = [\text{F}]/2\alpha[\text{F}_2]_0$; $\lambda = [\text{HF}]/2[\text{F}_2]_0$; $\varepsilon, \varepsilon'$ — среднее число колебательных квантов на одной молекуле $\text{H}_2(\text{D}_2)$ и $\text{HF}(\text{DF})$; $\Theta = E_2/RT_0^2(T - T_0)$; $\tau = k_3^0[\text{O}_2][\text{M}]t$; $\Delta = 2\alpha v \gamma^{-1}$; $\kappa = [\text{H}_2]_0/[\text{F}_2]_0$; $\gamma = RT_0^2 c [\text{M}]/E_2 Q [\text{F}_2]_0$; $v = k_2^0[\text{F}_2]_0/k_3^0[\text{O}_2][\text{M}]$; $\delta = 1/k_3^0[\text{O}_2][\text{M}]t_\Phi$; $\rho = [\text{He}]/[\text{M}]$; α — степень фотодиссоциации молекул F_2 за время фотоимпульса; $Q = 128$ ккал/моль — тепловой эффект реакции; $q = 11,8$ (8,5) ккал/моль; $q' = 11,2$ (8,2) ккал/моль — энергии колебательных квантов $\text{H}_2(\text{D}_2)$ и $\text{HF}(\text{DF})$; $\varepsilon_0 = 3,3$ (4,5) — начальное значение ε для молекул $\text{HF}(\text{DF})$, образующихся в стадиях (1), (2); c — теплоемкость смеси. При написании уравнений (9), (10) сделано предположение о наличии колебательного равновесия в системе молекул $\text{H}_2(\text{D}_2)$. При этом суммарная населенность уравнений с $v \geq 2$ (молекулы на первом колебательном уровне дают пренебрежимо малый вклад в развитие взрывной реакции вследствие малости константы скорости процесса (4) с их участием) $[\text{H}_2^{v \geq 2}] = \frac{\varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2} [\text{H}_2]$. В качестве эффективной константы скорости взяты значения [3]: $k_4 = 2 \cdot 10^{-15}$ см³/с для H_2 и $k_4 = 4 \times 10^{-16}$ см³/с для D_2 . В уравнениях (12), (13) предполагается применимость модели гармонического осциллятора для $\text{H}_2(\text{D}_2)$, $\text{HF}(\text{DF})$ в процессах $V-V$ -обмена и $V-T$ -релаксации. Значения использованных констант скорости приведены в таблице. Система записана в наиболее удобном для расчетов безразмерном виде, что позволяет в решении обходиться минимальным числом параметров.

На рис. 2 представлены расчетные и экспериментальные зависимости $\tau_3 = k_3^0[\text{O}_2][\text{M}]t_3$ от основного параметра Δ , определяющего режим протекания реакции. Состав смеси и инициирование оставались постоянными, менялось лишь полное давление смеси и, следовательно, параметры Δ, v, δ . Из рис. 2 видно, что экспериментальные данные лучше согласуются с расчетом по схеме с разветвлением и что разветвление играет заметную роль лишь вблизи от критического условия. Более полное представление о степени согласия расчета с эксперимен-

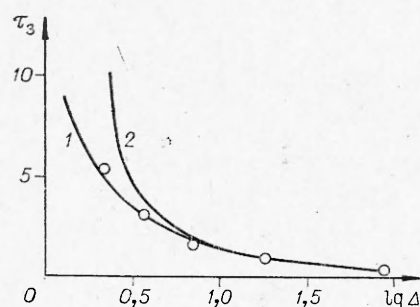


Рис. 2. Типичная зависимость τ_3 от Δ . Состав смеси: $[F_2] = 3,4\%$, $[D_2] = 5\%$, $[O_2]/[F_2] = 0,55$, остальное He; $\alpha = 2 \cdot 10^{-3}$.

1 — расчет по схеме (0) — (8), 2 — расчет по схеме (0) — (8) без процесса разветвления.

том можно получить из рис. 3, а, на котором приведена зависимость отношения экспериментальных времен задержек τ_3^3 к расчетным τ_r от параметра Δ . Видно, что большинство точек лежит в полосе разброса 15—20%, а максимальное отклонение редко превышает 30%. Это говорит о хорошем согласии, если учесть, что интервал погрешности, включающий в себя суммарную экспериментальную погрешность и погрешность, связанную с приближениями расчета, оценивается в 20—30%.

Интересно сравнить проведенный расчет с результатами, даваемыми простой приближенной теорией (формула (9) [1]) для исследованного диапазона концентраций реагентов энергии инициирования и давления. В обозначениях, введенных в этой работе, формула для τ_3 запишется следующим образом:

$$\int_0^{2\eta} \exp\left(-\frac{\xi}{1+\beta\xi}\right) d\xi = \eta\Delta \left[1 - \frac{e^{-\delta\tau_3} - \delta e^{-\tau_3}}{1-\delta}\right], \quad \beta = RT_0/E_2. \quad (15)$$

При выводе формулы не учтены: выгорание реагентов, процесс разветвления, гибель атомов фтора, слабая температурная зависимость константы скорости процесса обрыва k_3 . Кроме того, не рассматривались детально процессы передачи и релаксации колебательной энергии, которые были учтены грубо введением параметра η — доли полной химической энергии, выделяющейся на поступательных степенях свободы молекул. Значение η заключено между 0,4 и 1, причем меньшее соответствует начальному энергораспределению по степеням свободы молекул HF(DF), образующихся в процессах (1), (2). Расчет на ЭВМ по схеме (0) — (8) показал, что величина η ко времени τ_3 для условий, достаточно далеких от критических, не превосходит 0,5. Было принято $\eta = 0,45$ и проведено сравнение рассчитанных по при-

Номер реакции	$k_t^0 = k_t (300 \text{ K})$		Температурная зависимость	
	H ₂	D ₂	H ₂	D ₂
1	$2 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$\exp(-1,6/RT)$	
2	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$	$\exp(-2,4/RT)$	
3 (M=He)	$1,9 \cdot 10^{-32}$	$1,9 \cdot 10^{-32}$	$\exp(0,47/RT)$	
3 (M=H ₂ , D ₂)	$5,6 \cdot 10^{-32}$	$4,4 \cdot 10^{-32}$	$\exp(0,47/RT)$	
5 (M=He)	$8 \cdot 10^{-33}$	$8 \cdot 10^{-33}$	$\exp(1,7/RT)$	
5 (M HF, DF)	$2,5 \cdot 10^{-30}$	$1,25 \cdot 10^{-30}$	—	
6	$7 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$\exp(-0,57/RT)$	$\exp(-0,24/RT)$
6'	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$9 \cdot 10^{-13}$	—	—
7	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$0,16 (T/T_0) + 0,84 (T_0/T)^2$	
8 (M=He)	$1,8 \cdot 10^{-17}$	10^{-17}	$T \cdot \exp(-82,6/T^{1/3})$	$T \cdot \exp(-113/T^{1/3})$
8 (M=H ₂ , D ₂)	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$2,2 \cdot 10^{-17}$	$T \cdot \exp(-78,9/T^{1/3})$	$T \cdot \exp(-113/T^{1/3})$

Примечание. Размерность констант скорости $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6, k_7, k_8$ — см³/с; k_3 — см⁶/с. Энергии активации выражены в ккал/моль.

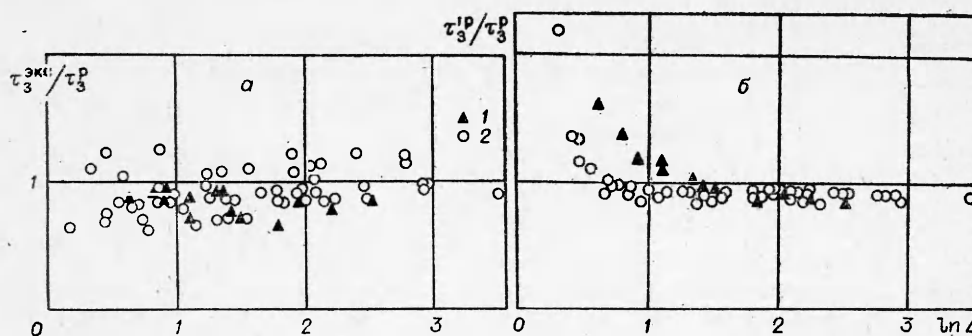


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (а) и найденных по формуле (15) (б) времен задержек с рассчитанными по схеме (0)–(8).
1 – $F_2 + H_2$; 2 – $F_2 + D_2$.

ближенной формуле (15) величин τ_3^p для экспериментальных условий с определенными по схеме (0)–(8). Результаты сравнения показаны на рис. 3, б. Видно, что при всех сделанных приближениях значения τ_3^p при $\Delta \geq 1,5$ (система $F_2 + D_2$) и $\Delta \geq 2$ (система $F_2 + H_2$) отличаются от τ_3^p не более, чем на 20%, причем наибольшее отличие получается для смесей с $x < 1$, т. е. содержащих избыток фтора. Это и понятно, поскольку приближенная теория в [1] не учитывает гибель атома F, а концентрация их растет с уменьшением x . Таким образом, даже в условиях, не слишком далеких от критических ($\Delta \geq 2$), приближенная теория вполне применима. При некотором проигрыше в точности она позволяет быстро и просто рассчитывать макрокинетику реакции в наиболее интересных с прикладной точки зрения случаях (быстрый взрыв), в то время как расчет по схеме (0)–(8) требует применения ЭВМ. Вблизи критического условия ($\Delta_{кр} = 1$), когда начинают играть заметную роль более медленные процессы, в частности процессы разветвления, значительно улучшает согласие эксперимента и расчета (см. рис. 3, а) учет процессов разветвления.

В заключение приведем основные выводы работы:

1) в критических условиях в механизме фотоиницируемой реакции $F_2 + H_2(D_2)$ процесс разветвления играет заметную роль; 2) развитая ранее приближенная теория [1] на основе простой схемы реакции, учитывающей небольшое число наиболее быстрых процессов, удовлетворительно описывает данные в широком интервале экспериментальных условий; 3) в надкритических условиях при $\Delta \leq 2$, т. е. не сильно превышающих $\Delta_{кр}$, учет разветвления значительно улучшает согласие эксперимента и расчета. Как следствие удовлетворительного согласия эксперимента и расчета следует упомянуть, что использованные здесь значения k_2^0/k_3^0 и k_4 , найденные ранее из опытов в квазиизотермических условиях, достаточно точны.

Поступила в редакцию
30/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Васильев, В. В. Вижин и др. ХВЭ, 1975, 9, 2, 154.
2. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. ФГВ, 1976, 12, 6, 896.
3. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1118.
4. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, В. А. Чернышев. Кинетика и катализ, 1975, 16, 2, 320.
5. V. Ch. Вокун, А. М. Chaikyn. Reaction Kinetics and Catalysis Letter, 1975, 3, 277.