

**ПЕРИОД ИНДУКЦИИ
В РЕАКЦИЯХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА
С ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ УСКОРЕНИЕМ**

*И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин
(Москва)*

Принципиальная особенность цепных реакций заключается в создании неравновесности. В реакциях с материальными цепями в ходе реакции создается сверхравновесная концентрация атомов и радикалов, в реакциях с энергетическими цепями сверхравновесна какая-либо из форм внутренней энергии.

Для цепных процессов характерен период индукции с последующей быстрой реакцией. Наличие периода индукции объясняется накоплением носителей цепи, при достижении определенной концентрации которых происходит быстрое ускорение реакции. Роль активных центров могут выполнять, в частности, колебательно-возбужденные частицы [1].

Распад азотистоводородной кислоты представляет собой удобную модельную систему для исследования энергетического (колебательного) ускорения реакции. Настоящая работа посвящена выяснению природы периода индукции при распаде HN_3 .

Опыты проводились в ударной трубе. Методика эксперимента подробно изложена в работах [2, 3]. Процентное содержание HN_3 в аргоне составляло 1÷5,4%. Диапазон температур 900÷1300°K, давлений — 0,4÷2,5 атм.

Длительность периода индукции определялась по кривым поглощения исходного вещества в двух спектральных интервалах. Эксперимен-

тальные данные приведены в таблице. Были также проведены контрольные опыты в смесях HN_3 с гелием (95—99%) и азотом (95—98%). Наиболее интересная качественная особенность распада заключается в том, что цепные черты распада (период индукции с последующим быстрым расходом исходного вещества) начинают проявляться с некоторой пороговой концентрации He или N_2 . Если концентрация HN_3 мала, то распад протекает практически по мономолекулярному закону.

Номер опыта	HN_3 , %	T, °K	$[\text{HN}_3] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ar}] \cdot 10^2$ моль/л	τ , мкс
1	1,55	1190	6,32	4,02	24
2	1,02	1250	7,16	7,02	22,6
3	2,16	1020	7,27	3,27	570
4	2,16	1120	7,14	3,25	114
5	2,16	1045	10,58	4,77	358
6	2,16	1110	9,45	4,25	165
7	3	1200	8,56	2,77	33
8	3	1160	10,1	3,27	51
9	3	1020	11,75	3,78	365
10	4,62	1030	11,72	2,42	240
11	4,62	960	12,81	2,65	581
12	4,74	1010	13,44	2,70	249
13	5,4	1150	3,28	0,58	84
14	5,4	1050	2,7	0,48	298
15	5,4	1220	3,42	0,6	42
16	5,4	1250	3,5	0,61	36
17	5,4	1110	8,04	1,41	66
18	5,4	1100	8,0	1,4	79
19	5,4	1200	8,52	1,5	17
20	5,4	1020	7,47	1,31	300

Поскольку в кинетическом отношении реакция сложна, то необходимо найти зависимость длительности периода индукции от концентраций исходных компонентов. Эту зависимость в самом общем виде можно представить уравнением

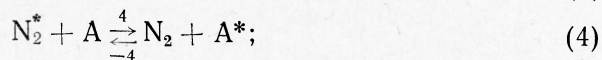
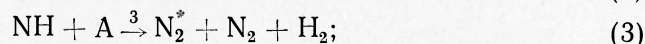
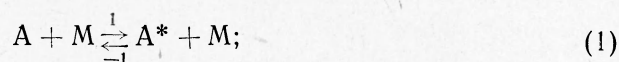
$$\lg \{ \tau_{\text{инд}} [\text{HN}_3]^a [\text{Ar}]^b \} = M \cdot \frac{10^3}{T} + B, \quad (\text{I})$$

где a , b , M , B — неизвестные искомые величины.

Обработка экспериментальных данных проводилась на ЭЦВМ по методу наименьших квадратов с последующим поиском экстремума коэффициента корреляции и среднеквадратичной ошибки по параметрам a и b . Результирующий график показан на рис. 1. Коэффициенты уравнения (I) при коэффициенте корреляции $R=0,98$ и $Z=12\%$ таковы: $M=8,2$; $B=-9,27$; $a=1,68$; $b=-0,64$. Энергия активации периода индукции по точкам рис. 1 составляет 37,2 ккал/моль.

К достоинствам используемого метода нахождения коэффициентов a и b следует отнести то, что при этом нет необходимости проводить эксперименты с фиксированными значениями концентрации компонент, температур, давлений, как это требуется в традиционных способах нахождения порядка реакции.

Для выяснения механизма распада в периоде индукции рассмотрим следующую достаточно общую схему:



где A — молекулы исходного вещества; M — инертный газ (Ar). Звездочкой помечены возбужденные молекулы.

В записанной кинетической схеме процесса процессы (1), (1'), (2) представляют собой общепринятые стадии термической активации и

распада активированных молекул. Реакция (3) служит источником колебательно возбужденных молекул азота. В реакции (4) происходит дополнительная по отношению к термической активация исходных молекул. Необходимость введения стадии (5) обусловлена тем, что наблюдаемая зависимость $\tau_{\text{инд}}$ от $[\text{A}]$ имеет порядок выше первого ($a=1,68$). В стадии (6) происходит дезактивация возбужденных молекул при столкновениях.

С точки зрения формальной кинетики схема ре-

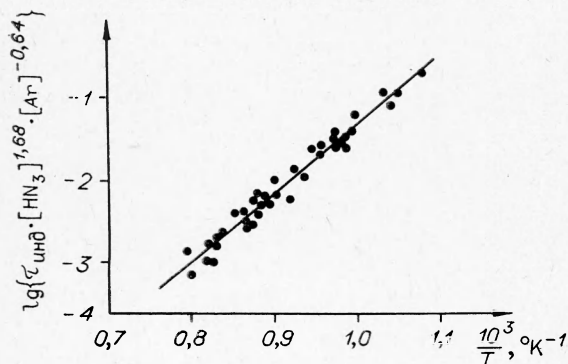


Рис. 1. Температурная зависимость продолжительности периода индукции в смесях HN_3 — Ar . Прямая соответствует наилучшей корреляции с экспериментальными данными.

акций (1) — (6) представляет собой цепной процесс с прямыми цепями. Особенности, связанные с возможным влиянием процессов разветвления цепей, рассмотрены ниже.

В соответствии со схемой (1) — (6) кинетические уравнения для концентраций активных частиц в системе запишем в следующем виде:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]([M] + \epsilon[A]) - [A^*](k_{-1}[M] + k_2 + k_5[A]) + k_4[N_2^*][A] - k_{-4}[N_2][A^*]; \quad (7)$$

$$\frac{d[NH]}{dt} = k_2[A^*] - k_3[A][NH]; \quad (8)$$

$$\frac{d[N_2^*]}{dt} = k_3[A][NH] - k_6[N_2^*][M] + k_{-4}[A^*][N_2] - k_4[A][N_2^*], \quad (9)$$

где k_i — константы скоростей соответствующих реакций; $\epsilon = k_1'/k_1$. При анализе системы (7) — (9) сделаем следующие предположения, которые хорошо выполняются в периоде индукции: 1) выгорание исходного вещества пренебрежимо мало; 2) поступательная температура в системе поддерживается постоянной; 3) влияние процессов с участием двух активных центров несущественно; 4) обмен колебательной энергией в процессе (4) происходит очень быстро.

В таком случае система (7) — (9) становится линейной. Предполагая квазистационарность по $[N_2^*]$, можно получить следующее решение системы (7) — (9):

$$[A^*] = \frac{k_1[A]([M] + \epsilon[A])}{a} (1 - \exp(-at)); \quad (10)$$

$$[NH] = \frac{k_1 k_2 ([M] + \epsilon[A])}{k_3 (b - a)} [b (1 - \exp(-at)) + a (\exp(-bt) - 1)]; \quad (11)$$

$$[N_2^*] = \frac{b}{k_6 [M]} [NH], \quad (12)$$

где $a = k_{-1}[M] + k_2 + k_5[A]$, $b = k_3[A]$. На начальных стадиях реакции, когда $t \ll \max \left\{ \frac{1}{a}; \frac{1}{b} \right\}$, производя разложение экспонент в (10—12), получаем:

$$\begin{aligned} [A^*] &= k_1 [A] \cdot ([M] + \epsilon[A]) \cdot t; \\ [NH] &= k_1 \cdot k_2 [A] ([M] + \epsilon[A]) \cdot t^2/2; \\ [N_2^*] &= \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 [A]^2 ([M] + \epsilon[A])}{k_6 [M]} \cdot \frac{t^2}{2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Естественно за окончание периода индукции принять момент времени, когда сравниваются скорости процессов образования активированных молекул А в процессах столкновений (1) и (1') и при накачке от возбужденных молекул продукта реакции (4). Это условие аналогично приравнению скоростей расходования HN_3 в процессах (1'), (1) и процессах (4), (5):

$$k_1[A]([M] + \epsilon[A]) = k_{эф}[N_2^*][A]^2. \quad (14)$$

Здесь $k_{эф}$ — константа скорости некоторого эффективного тримолекулярного процесса, состоящего из стадий (4) и (5).

Из уравнения (14) получается некоторая предельная концентрация $[N_2^*]$, после накопления которой «химическая» активация становится преобладающей и затем происходит быстрое ускорение реакции.

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$\frac{2k_6}{k_2 \cdot k_3 \cdot k_{эф}} = \frac{[A]^3}{[M]} \cdot t^2; \quad (15)$$

далее из (15) имеем:

$$\tau [A]^{3/2} [M]^{-1/2} = \frac{2k_6}{k_2 \cdot k_3 \cdot k_{эф}}. \quad (16)$$

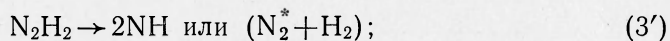
Если при анализе системы (7) — (9) предполагать квазистационарность по HN_3^* , то в итоге получится точно такая же зависимость τ от концентраций A и M . В предположении квазистационарности по NH получится первый порядок по концентрации A и нулевой — по M . Отметим, что экспериментальные точки гораздо хуже описываются такой зависимостью ($R=0,82$ и $Z=30\%$).

Таким образом, в рамках кинетической схемы (1) — (6) удастся объяснить зависимость периода индукции от концентраций компонент. Из экспериментально полученной температурной зависимости периода индукции можно на основании (16) записать соотношение: $E_2 + E_3 - E_{эф} - E_6 = 37,2$ ккал/моль.

Рассмотренная схема реакций (1) — (6) соответствует процессу с прямыми цепями. Эта схема формально достаточно полно отражает основные особенности реакции, связанные с участием возбужденных частиц (существование периода индукции и его зависимость от концентрации реагентов). Можно записать и более полную схему с участием реакции разветвления, однако получающиеся решения кинетических уравнений слишком громоздки и неудобны для анализа.

Наиболее вероятные возможности для реализации разветвления с нашей точки зрения следующие:

1) распад промежуточного вещества типа диимина (N_2H_2), образующего



2) можно считать молекулы с разными наборами квантовых чисел n за различные частицы. Тогда молекулу N_2^* ($v=n$) следует уподобить n активным центрам. Это допущение представляется достаточно естественным, если принять во внимание, что дезактивация N_2^* осуществляется главным образом в многоступенчатых одноквантовых ($V-V$)-переходах. Экзотермика реакции (3) допускает возбуждение азота вплоть до уровня $n \leq 13$. Вторая возможность разветвления представляется более предпочтительной потому, что позволяет обойтись без предположений о существовании промежуточных частиц типа N_2H_2 , которые очень сложно наблюдать экспериментально.

Формально-кинетическое описание сложного процесса является необходимым первым шагом, но имеет ограниченную ценность, поскольку не вскрывает особенности протекания реакции в неравновесных условиях. Даже оставляя в стороне прямые экспериментальные подтверждения неравновесности [2, 3], заметим, что дробная отрицательная зависимость длительности периода индукции от концентрации инертного газа в смеси определенно доказывает важную роль процессов дезактивации возбужденных частиц.

В работах [3—5] предложена физическая модель для описания кинетики реакций в колебательно неравновесных условиях. В этой модели отдельные колебательные степени свободы продуктов и исходных реагентов образуют некоторую подсистему, которая получает колебательную энергию в результате экзотермических химических реакций с избыточным колебательным возбуждением, а теряет ее в процессах колебательно-поступательной релаксации.

С точки зрения формальной кинетики вся совокупность элементарных стадий сводится к описанию процесса распада исходных молекул с помощью набора колебательных температур.

Анализ показывает, что критическое условие нестационарного энергетического ускорения реакции может быть представлено в виде [5, 6]:

$$\tau_{\text{хим}}/\tau_{\text{рел}} = \text{const},$$

где $\tau_{\text{хим}}$ — характеристическое время химической реакции в периоде индукции, т. е. фактически длительность периода индукции; $\tau_{\text{рел}}$ — время $V-T$ -релаксации.

Зависимость $\tau_{\text{хим}}$ и $\tau_{\text{рел}}$ от состава, давления и температуры существенно различна. Для простейшего случая двухкомпонентной смеси распадающихся молекул А и инертных М

$$\tau_{\text{рел}}^{-1} \approx Z_0 \cdot p \{x \cdot Q_{N_2-A} + (1-x) Q_{N_2-M}\},$$

где Z_0 — полное число соударений при 1 атм, p — давление, Q_{N_2-A} и Q_{N_2-M} — вероятности $V-T$ -переходов при столкновениях с А и М соответственно; x — мольная доля А в смеси.

На основании результатов настоящей работы и работы [7] запишем

$$\tau_{\text{хим}}^{-1} = \varepsilon \cdot [A]^\alpha [M]^\beta, \quad (17)$$

где α и β — показатели степеней при концентрации компонент, причем α и β , вообще говоря, переменны и зависят от степени неравновесности в системе. Уравнение (17) можно представить в виде

$$\tau_{\text{хим}}^{-1} = \varepsilon \cdot x^\alpha (1-x)^\beta p^{\alpha+\beta}.$$

Для наглядности можно схематично изобразить $\tau_{\text{хим}}^{-1}$ и $\tau_{\text{рел}}^{-1}$ на диаграмме в зависимости, например, от давления p (рис. 2). Поскольку при умеренных значениях плотностей $(\alpha+\beta) > 1$, то выполнение критического взрывного условия происходит при некотором давлении p_1 , которое можно считать нижним пределом взрывного распада. При возрастании давления наступает уменьшение $(\alpha+\beta)$ [7], поэтому кривая $\tau_{\text{хим}}^{-1}$ в конце концов в некоторой точке p_2 снова пересекает прямую $\tau_{\text{рел}}^{-1}$ и, таким образом, реализуется второй верхний предел распада. В областях вне пределов распад имеет обычный мономолекулярный характер (второй порядок ниже нижнего предела и первый — выше верхнего).

Можно построить и вторую диаграмму, иллюстрирующую зависимость от x . Наиболее существенно при этом то, что существует некоторое критическое содержание А, начиная с которого реализуется взрывное энергетическое ускорение распада. Этот вывод находится в согласии с экспериментами, в которых установлено, что реакция распада имеет черты цепной только начиная с некоторой пороговой x^* , которая, в свою очередь, зависит от давления и газа-разбавителя.

Рассматриваемое явление энергетического ускорения процессов имеет весьма общий характер и, как отмечено в [3], характерно для целого ряда экзотермических реакций распада.

Более того, из специфики протекания реакции диссоциации в неравновесных условиях вытекает принципиальная возможность реализации энергетического автоускорения в процессах эндотермического распада. Проиллюстрируем сказанное на примере распада NO_2 . Считается, что при

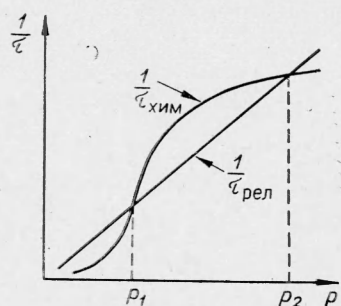
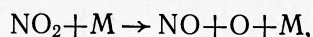
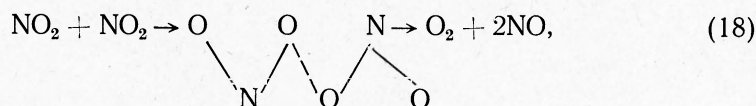


Рис. 2. Схема относительного изменения характеристических времен релаксации ($\tau_{\text{рел}}^{-1}$) и химической реакции ($\tau_{\text{хим}}^{-1}$), иллюстрирующая появление пределов взрывного распада по давлению (механизм колебательного разогрева).

температурах выше 1800° K NO₂ распадается мономолекулярно.

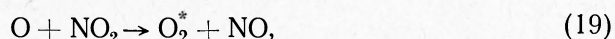


а при меньших температурах начинает сказываться бимолекулярная реакция



влияние которой тем больше, чем выше концентрация NO₂.

С нашей точки зрения, наблюдаемая закономерность естественно объясняется влиянием неравновесности. Известно, что после акта диссоциации NO₂ протекает экзотермическая реакция



в которой возникают возбужденные молекулы O₂^{*} ($\nu \leq 15$) [8]. Вследствие близости частот колебаний O₂ (1559 см⁻¹) и антисимметричного колебания NO₂ (1618 см⁻¹) будет происходить эффективная передача энергии от O₂ к NO₂. В результате скорость распада NO₂ будет увеличиваться, а поступательная температура будет уменьшаться, поскольку в сумме процессы (18) и (19) эндотермичны. Как установлено в [7], дополнительная колебательная накачка распадающихся молекул формально выражается в повышении порядка реакции, а степень неравновесности возрастает с увеличением парциального содержания распадающихся молекул в смеси. Именно эти особенности и характерны для распада NO₂.

Авторы выражают искреннюю признательность Н. М. Кузнецову, который высказал идею о принципиальной возможности энергетического ускорения процессов эндотермического распада, а также многие другие ценные замечания.

Поступила в редакцию
22/XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов. Кинетика и катализ. 1965, 6, 3.
2. И. С. Заслонко, С. И. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ. 1972, 13, 829.
3. И. С. Заслонко, С. М. Когарко и др. Докл. АН СССР, 1972, 202, 1121.
4. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Кинетика и катализ. 1973, 14, 3.
5. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Сб. трудов III Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1972.
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
7. И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин. Докл. АН СССР, 1973 (в печати).
8. Возбужденные частицы в химической кинетике. М., «Мир», 1973.