

*А. А. Борисов,
С. М. Когарко, Г. И. Скачков*

(Москва)

САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ В СМЕСЯХ МЕТАНА С ХЛОРОМ

В исследованиях кинетики экзотермических реакций, протекающих при высоких температурах, значительное место занимают методы, связанные с определением задержек воспламенения. Основным результатом большинства таких работ [1] является получение суммарных кинетических характеристик, которые только качественно позволяют судить о механизме и скорости химической реакции. В то же время задержки воспламенения довольно просто определяются экспериментально в широком температурном диапазоне. Нахождение связи между задержкой воспламенения и константами скоростей элементарных стадий реакции, в общем случае, является трудной задачей и обязательно предполагает априорное знание механизма процесса. Для некоторых типов цепных реакций, протекающих в адиабатических условиях, эту зависимость можно представить в виде аналитических формул, что дает возможность либо вычислять задержки воспламенения, исходя из данных по скоростям отдельных актов реакции, либо при известном механизме процесса решать обратную задачу. Область измерений при этом не будет ограничиваться узкой областью изменения температуры.

Прежде чем использовать этот метод для количественных кинетических исследований, необходимо провести анализ его точности и применимости. Существенную ошибку в измерения, по-видимому, должна внести неопределенность, как экспериментальная, так и теоретическая, самого понятия воспламенения. Так, остается неопределенным, какой точке на теоретической кривой температура — время или концентрация — время соответствует момент воспламенения, условно выбранный на кривой зависимости от времени давления или интенсивности излучаемого света, которые обычно определяются экспериментально при изучении развития взрыва. Однако для горючих смесей с большим содержанием химической энергии, с большой энергией активации у лимитирующей скорости процесса стадии величина задержки воспламенения определяется с хорошей точностью.

§ 1. При выводе аналитической формулы для задержки воспламенения целесообразно воспользоваться приближенным разложением экспонента в уравнении скорости реакции, предложенным Д. А. Франк-Каменецким [2]:

$$e^{-\frac{E_0}{RT}} \cong e^{-\frac{E_0}{RT_0} + \frac{E_0}{RT_0^2} \Delta T}, \quad (1)$$

где $\Delta T = T - T_0$, а T и T_0 — начальная и текущая температуры. Подстановка этого выражения в уравнение сохранения энергии при экзотермической реакции автоматически приводит к решению, в котором температура растет до бесконечности, если условно принять, что концентрации исходных веществ не меняются в течение некоторого конечного времени τ_0 от начала процесса. Это время удобно отождествить с задержкой воспламенения, и оно действительно, как видно из рис. 1 (кривая 1), с точностью до множителя 1,5 совпадает с величиной τ_m , определяемой в результате решения уравнения сохранения энергии при точном выражении

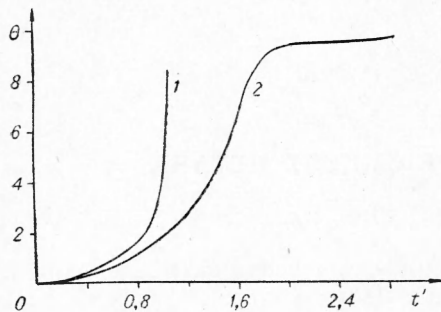


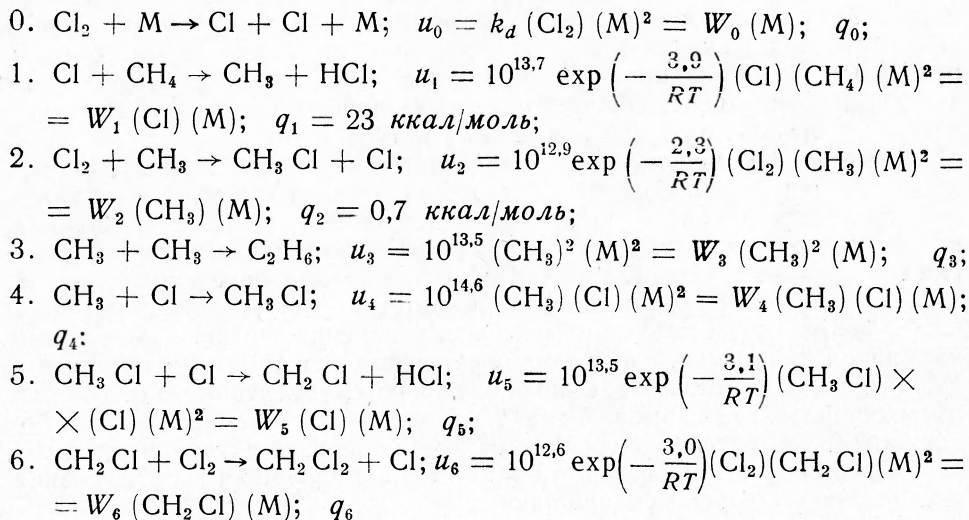
Рис. 1. Зависимость безразмерной температуры θ от безразмерного времени t' для экзотермической реакции в адиабатических условиях.

экспонента константы скорости реакции и с учетом изменения концентрации исходного компонента (кривая 2). На рис. 1 представлена зависимость температуры $\theta = \frac{\Delta T}{RT_0} \cdot E_0$

от времени $t' = t/\tau_0$ для экзотермической реакции 2-го порядка, а время τ_m соответствует точке перегиба на кривой 2. При этом начальные концентрации компонентов выражались так, чтобы $\theta_{\max} = 10$, а значение E_0/RT_0 принято равным 0,05. Величина τ_m , очевидно, представляет собой верхнюю границу для экспериментальных значений времени

задержки воспламенения τ , так что при $\theta_{\max} \geq 10$ справедливо неравенство $1 \geq \frac{\tau_0}{\tau} \geq 0,7$, и возможная ошибка измерений не превышает 30%.

Рассмотрим цепную неразветвленную реакцию хлорирования метана:



(реакции $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}$ и $\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$ можно не учитывать, так как их скорости малы); u_i , k_i и q_i соответственно обозначают скорости, константы скоростей и тепловые эффекты элементарных реакций; численные значения констант взяты из обзорной работы [3]. Концентрации реагирующих компонентов взяты в безразмерной форме (1 моль/см³).

Отметим, что реакции глубокого хлорирования метана, такие как 5, 6, будут играть роль только при очень больших степенях превращения, когда концентрация CH_3Cl станет сравнима с концентрациями исходных компонентов.

Кинетические дифференциальные уравнения для случая, когда реакция протекает в адиабатических условиях, следующие:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{Cl})}{dt} &= 2W_0 + W_2(\text{CH}_3) - W_1(\text{Cl}) - \\ &\quad - 2W_4(\text{Cl})(\text{CH}_3) + W_6(\text{CH}_2\text{Cl}) - W_5(\text{Cl}), \\ \frac{d(\text{CH}_3)}{dt} &= -W_2(\text{CH}_3) + W_1(\text{Cl}) - 2W_3(\text{CH}_3)^2 - W_4(\text{Cl})(\text{CH}_3), \end{aligned} \quad (2)$$

$$C \frac{dT}{dt} = q_0 W_0 + q_1 W_1(\text{Cl}) + q_2 W_2(\text{CH}_3) + q_3 W_3(\text{CH}_3)^2 + \\ + q_4 W_4(\text{CH}_3)(\text{Cl}) + \dots$$

(C — теплоемкость смеси).

Рассмотрим случай, когда изменение концентраций исходных веществ за период задержки воспламенения незначительно. Тогда, используя метод квазистационарных концентраций, систему уравнений (2) можно свести к двум более простым приближенным уравнениям:

$$\frac{d(\text{Cl} + \text{CH}_3)}{dt} = 2W_0 - 2\bar{W}(\text{CH}_3 + \text{Cl})^2, \quad (3)$$

$$\frac{d\Delta T}{dt} = (\text{CH}_3 + \text{Cl}) \frac{(q_1 + q_2) W_1 W_2}{C(W_1 + W_2)}, \quad (4)$$

где

$$\bar{W} = \frac{W_1(W_4 W_2 + W_3 W_1)}{(W_1 + W_2)^2}.$$

В уравнения не вошли

$$q_0 W_0, \quad -2 \frac{q_2 W_2 - q_1 W_1}{(W_1 + W_2)} W_0 W_1, \quad q_3 \bar{W}(\text{CH}_3 + \text{Cl})^2,$$

которые в течение основной части задержки воспламенения гораздо меньше вошедших в эти уравнения членов. Для решения системы (3) и (4) воспользуемся разложением (1). Исключив время из (3) и (4) и произведя замену переменных $\psi = e^{\theta}$ и $\varphi = (\text{CH}_3 + \text{Cl})^2$, найдем первый интеграл

$$\varphi = \frac{\bar{W}_0(b-1)}{\bar{W}b} \psi [1 - \psi^{-b}],$$

где

$$b = 1 + \frac{4RT_0^2 C}{E_0(q_1 + q_2)} \cdot \frac{(W_2 W_4 + W_1 W_3)}{W_2(W_1 + W_2)}. \quad (5)$$

Затем из уравнения (3) получим

$$t = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{b(b-1)}{W_0 \bar{W}}} \int_1^{\psi} \frac{\alpha \psi}{\psi \sqrt{\psi(1-\psi)^{-b}}}. \quad (6)$$

Так как при воспламенении температура резко возрастает, т. е. $\psi \rightarrow \infty$ то для определения задержки воспламенения τ_0 положим верхний предел в интеграле равным ∞ . Тогда

$$\tau_0 = \frac{\pi}{4} \sqrt{b \frac{b-1}{W_0 \bar{W}}} \left(0,64 + \frac{0,36}{b} \right). \quad (7)$$

Расчет показывает, что в течение всего периода задержки разогрев системы незначителен; например, за время 0,9 температура поднимается всего лишь на величину $\frac{4RT_0^2}{E_0}$. Поэтому если температура взрыва гораздо больше величины предвзрывного разогрева (например, $T_r - T_0 \gg \frac{RT_0^2}{E_0}$), то для определения задержки воспламенения можно пользоваться формулой (7), которая не учитывает изменения концентраций исходных компонентов в ходе реакции.

Для горючих смесей, запас химической энергии в которых меньше $\frac{10RT_0^2}{E_0}$, систему (2) следует дополнить уравнениями, учитывающими изменение концентраций реагирующих веществ:

$$-\frac{d(\text{Cl}_2)}{dt} = -W_0 - W_2(\text{CH}_3), \quad (8)$$

$$-\frac{d(\text{CH}_3)}{dt} = W_1(\text{Cl}), \quad (9)$$

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{Cl})}{dt} = W_5(\text{Cl}) - W_6(\text{CH}_2\text{Cl}). \quad (10)$$

Решение полной системы уравнений проводится при следующих предположениях: $(\text{Cl}_2)_0 = (\text{CH}_4)_0$, $-d(\text{CH}_4) \approx -d(\text{Cl}_2) \approx d(\text{CH}_3\text{Cl})$, $(\text{Cl}_2) \approx (\text{CH}_4) \approx (\text{Cl}_2)_0 - (\text{CH}_3\text{Cl})$, где индекс «0» относится к начальному моменту времени. Эти допущения действительно выполняются, поскольку концентрации (CH_3) , (Cl) и (CH_2Cl) в течение реакции гораздо меньше концентраций исходных веществ и (CH_3Cl) , а $W_0 \ll W_1(\text{Cl})$ и $W_2(\text{CH}_3)$. Предполагается также, что на диссоциацию идет малая часть выделяющейся энергии

$$C_v \Delta T \approx (q_1 + q_2)(\text{CH}_3\text{Cl}) + (q_1 + q_2 + q_5 + q_6)(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

и, если $(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \ll (\text{CH}_3\text{Cl})$,

$$C_v \Delta T \approx (q_1 + q_2)[(\text{Cl}_2)_0 - (\text{Cl}_2)]. \quad (11)$$

Из условия квазистационарности концентраций активных частиц получим

$$\frac{dy}{dt} \approx 2W_0 - 2\bar{W}y^2, \quad (12)$$

где

$$y = (\text{CH}_3) + (\text{Cl}) + (\text{CH}_2\text{Cl})$$

и

$$C_v \frac{d\Delta T}{dt} = y \frac{W_1(q_1 + q_2) + W_5(\text{CH}_3\text{Cl})(q_5 + q_6)}{1 + \frac{W_1}{W_2} + \frac{W_5(\text{CH}_3\text{Cl})}{W_6}}. \quad (13)$$

Время установления квазиравновесного состояния в системе, при котором выполняется условие $\bar{W}_0 \approx \bar{W}y^2$, порядка $\frac{1}{\sqrt{W_0 \bar{W}}}$. Отношение

этого времени к величине задержки воспламенения, определяемой по формуле (7), для смесей $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$ всегда гораздо меньше 1, поэтому при решении будем считать, что

$$y \approx \sqrt{\frac{W_0}{\bar{W}}}. \quad (14)$$

Используя уравнения (11)–(14) и учитывая, что скорости реакций зависят от концентраций исходных веществ, запишем.

$$\frac{d\theta}{d(t/\tau)} = 2 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_m}\right)^{3/2} e^{\frac{\theta}{2}} S, \quad (15)$$

где

$$\theta_m = \frac{(Cl_2)_0 (q_1 + q_2) E_0}{C_v R T_0^2}, \quad S = \frac{1 - \left(\frac{\theta}{\theta_m}\right) \left(1 - \frac{W_5}{W_1} \cdot \frac{q_5 + q_6}{q_1 + q_2}\right)}{1 - \left(\frac{\theta}{\theta_m}\right) \left(1 - \frac{W_5}{W_6} \cdot \frac{W_2}{W_1 + W_2}\right)},$$

при этом τ определяется уравнением (7). Зависимость температуры в реагирующей системе от времени выразится тогда уравнением

$$\frac{t}{\tau} = \int_0^{\theta} \frac{d\theta}{2 \left(1 - \frac{\theta}{\theta_m}\right)^{3/2} e^{\theta/2} S}. \quad (16)$$

Величина S меняется незначительно с изменением θ , поэтому при последующих вычислениях по формуле (16) можно принять $S = S_{\theta=0} = 1$.

Для того, чтобы сопоставить теоретическую зависимость (16) и экспериментально регистрируемое развитие процесса воспламенения, необходимо выбрать какое-то характеристическое время τ' и найти соответствующую ему температуру. Выберем в качестве τ' время, соответствующее точке перегиба на экспериментальной кривой записи свечения реакции (рис. 2). Так как свечение при реакции $CH_4 + Cl_2$ в основном происходит при рекомбинации радикалов, то его интенсивность будет пропорциональна y^2 . Искомая точка перегиба определяется из уравнения

$$\begin{aligned} \frac{d^2 y}{dt^2} &\simeq \frac{d^2 \left(\frac{W_0}{W}\right)}{dt^2} \simeq \frac{d^2 W_0}{dt^2} \simeq \\ &\simeq \left\{ \left(1 - \frac{\theta}{\theta_m}\right) \left(\theta_m - \theta - \frac{8}{3}\right) + \frac{1}{\theta_m} \right\} \left(1 - \frac{\theta}{\theta_m}\right)^{1/2} e^{\frac{\theta}{2}} = 0, \end{aligned}$$

откуда следует, что для определения τ' в уравнении (15) в качестве верхнего предела интегрирования следует взять $\theta = \theta_m - 2,1$. Отношение τ'/τ не превышает 1,50. Поэтому рассчитанные по (7) задержки воспламенения можно сравнивать с экспериментально измеренными (рис. 3), определяя последнее по моменту заметного возрастания светимости реакции на регистрируемых зависимостях свечение — время. Из рис. 3 следует, что измеренная задержка воспламенения практически совпадает с величиной τ_0 .

§ 2. Сравнительно большие задержки воспламенения в области низких и умеренно высоких температур изучались при помощи перепускной установки. Перепускная установка состояла из двух сосудов, изготовленных из нержавеющей стали (перепускного объемом 2 л и реакционного объемом 0,4 л), разделенных между собой клапаном. Заранее приготовленная и перемешанная смесь метана с хлором

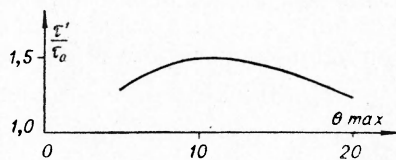


Рис. 2. Зависимость отношения времени, отвечающего точке перегиба на кривой свечение — время (τ'), к задержке воспламенения τ_0 от величины максимального взрывного разогрева θ_m .

помещалась в перепускной сосуд и в определенный момент частично перебрасывалась при открывании быстродействующего электромагнитного клапана в реакционный сосуд, откаченный и нагретый до известной температуры. Протекание процесса воспламенения фиксировалось при помощи фоторегистрации показаний оптического индикатора давления, вмонтированного в стенке реакционного сосуда. Установка такого типа позволяет надежно определять задержки воспламенения длительностью не менее сотых долей секунды (рис. 4).

Более короткие задержки воспламенения определялись в ударной трубе внутреннего диаметра 50 мм, общей длиной 6 м. Длина камеры

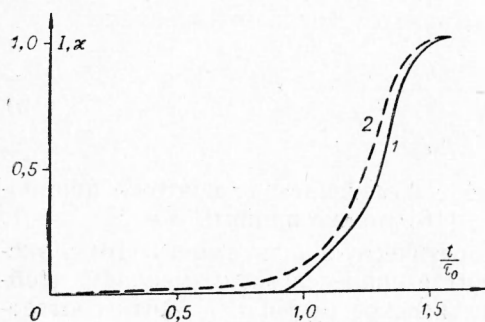


Рис. 3. Зависимость экспериментально определенной светимости реакции 1 (1) и теоретически рассчитанной величины $x \sim (\text{CH}_3 + \text{Cl})^2$ (2) от безразмерного времени для смеси $0,25\text{CH}_4 + 0,25\text{Cl}_2 + 0,5\text{Ar}$ при $T_0 = 1470^\circ\text{K}$ и $\tau_0 = 10^{-5}$ сек.

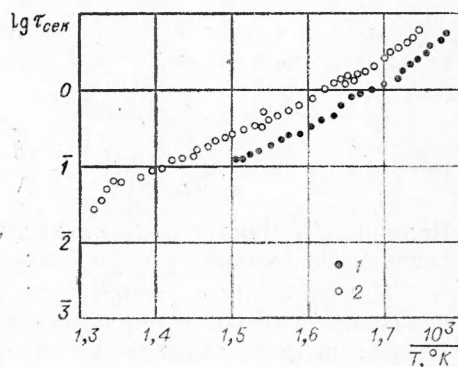


Рис. 4. Зависимость $\lg \tau - \frac{1}{T}$ для смесей:

1 — $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 1 : 1$; 2 — $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 3,6 : 1$.

низкого давления изменялась от 1,2 до 4 м. Воспламенение горючей смеси в отраженной ударной волне фиксировалось на 2-лучевом катодном осциллографе в непосредственной близости от торца трубы записью сигналов от пьезодатчика, отмечающего момент прихода падающей ударной волны на торец, и от фотоумножителя ФЭУ-19, регистрировавшего свечение реакции. Температура в отраженной ударной волне рассчитывалась по идеальной теории отражения с учетом равновесия по колебательным степеням свободы молекул. Методика измерения скорости падающей волны и расчета температуры и давления в отраженной волне опубликована в работе [4].

На рис. 5 представлены зависимости $\lg \tau - \frac{1}{T}$ для смеси $0,25\text{CH}_4 + 0,25\text{Cl}_2 + 0,5\text{Ar}$. Начальное давление p_0 в камере для горючей смеси (до момента разрыва мембраны) было неизменным в каждой отдельно взятой серии опытов во всем исследованном температурном диапазоне. Давление в отраженной ударной волне p_r менялось при этом в пределах 1—3 ата. Задержка воспламенения, как видно из рис. 5, обратно пропорциональна давлению, что соответствует суммарной кинетической закономерности 2-го порядка для скорости химической реакции.

Интервал измеренных задержек воспламенения лежит в пределах $10^{-6} - 10^{-3}$ сек и определяется разрешающей способностью регистрирующей аппаратуры и временем сохранения стационарных условий в ударно-сжатом газе. Для получения длительных задержек воспламенения в ударной трубе необходимо осуществлять так называемое сшивание кон-

тактной поверхности (рис. 6), исключая повторное отражение ударной волны при взаимодействии ее с контактной поверхностью [5].

Ударная труба со «сшитой контактной поверхностью» с камерой высокого давления длиной 4 м и камерой низкого давления длиной 1,2 м позволяла получать времена стационарного состояния на торце длительностью до 20—30 мсек.

Во всех опытах отбор горючей смеси в установку проводился из мегаллического смесителя, в котором большое количество исходных газов заранее перемешивалось. Метан и аргон брались из баллонов и дополнительной очистке не подвергались. Хлор производился в лабораторных

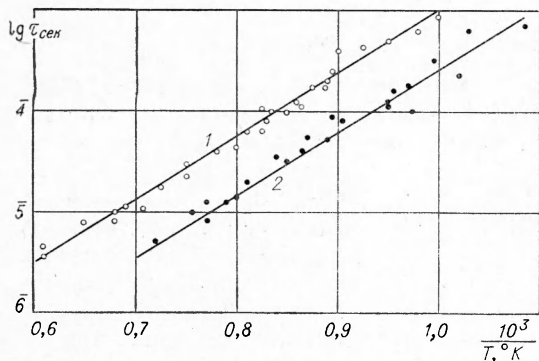


Рис. 5. Зависимость $\lg \tau - \frac{1}{T}$ для смеси $0,25\text{CH}_4 + 0,25\text{Cl}_2 + 0,5\text{Ag}$:
1 — $p_0 = 38$ мм Hg; 2 — $p_0 = 101$ мм Hg.

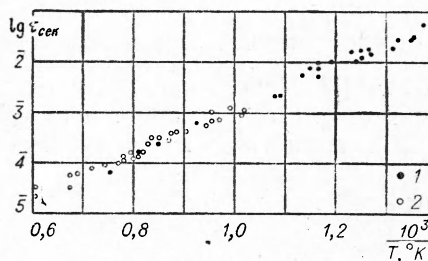


Рис. 6. Зависимость $\lg \tau - \frac{1}{T}$ для смеси $0,25\text{CH}_4 + 0,25\text{Cl}_2 + 0,5\text{Ag}$ при $p_T = 1$ атм.

1 — опыты по сшиванию контактной поверхности; 2 — результат пересчета данных рис. 4.

условиях окислением соляной кислоты с соблюдением необходимых условий для получения газа достаточной чистоты. В качестве толкающего газа обычно использовались водород, азот и их смеси.

§ 3. Изучение фотохимического и термического хлорирования метана в газовой фазе показало, что процесс осуществляется цепным путем, аналогично классической схеме реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Исследование механизма взаимодействия метана с хлором проводилось в основном с целью определения кинетических параметров — энергии активации E и предэкспонента A — в уравнении Аррениуса для скорости элементарных реакций при фотохлорировании. Полученные так называемым сравнительным методом (этот метод позволяет определять какую-либо неизвестную константу на базе хорошо известной в большом температурном диапазоне константы скорости реакции $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$, например при совместном хлорировании смеси исследуемого газа и водорода) значения A и E для элементарных реакций сравниваются затем с теоретически рассчитанными по теории активированного комплекса [3].

Знание констант скоростей элементарных стадий и механизма процесса хлорирования метана дает возможность, используя полученные выражения (7) и измеренные задержки воспламенения, проследить зависимость какой-либо константы или их соотношения от температуры. Определим таким методом константу скорости распада молекулярного хлора k_d . Из формулы (7) следует, что

$$k_d = \frac{2,5 RT_0^2 C (W_1 + W_2)}{(M) (\text{Cl}_2) W_1 E_0 (q_1 + q_2) \tau^2} b \left(0,64 + \frac{0,36}{b} \right)^2.$$

Константа диссоциации молекулярного хлора k_d была рассчитана по данным рис. 4 и 6, и результаты расчета представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7, результаты работ [6, 7], выполненных одинаковым методом в одном и том же температурном диапазоне, но при различных парциальных давлениях хлора, обнаруживают некоторое расхождение в величине k_d .

Линейная интерполяция наших данных, проведенная по методу наименьших квадратов, приводит к выражению

$$k_d = 10^{14,04} \exp\left(-\frac{47,0}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек},$$

что достаточно хорошо согласуется с $k_d = 10^{13,95} \exp\left(-\frac{48,3}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ [7]. Небольшое расхождение в величине k_d (погрешности расчетного метода не берутся во внимание) может быть вызвано некоторыми различиями в методике вычисления температуры воспламенения, а

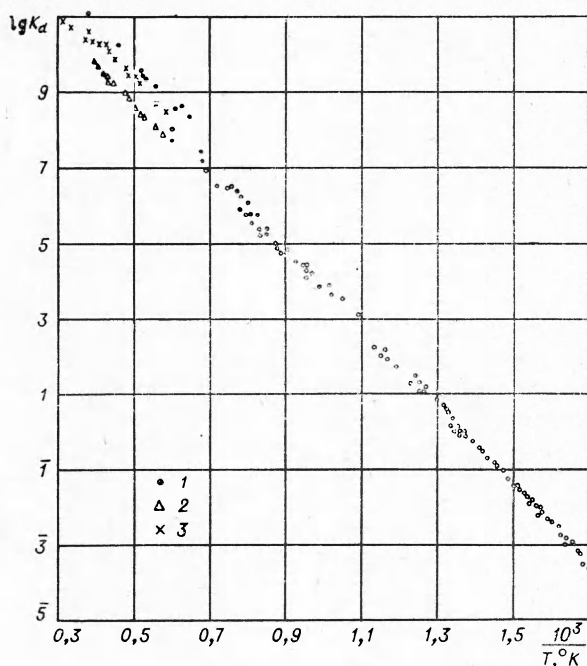


Рис. 7. Зависимость константы диссоциации k_d хлора от температуры: 1 — данные работы [6]; 2 — данные работы [7]; 3 — данные работы [8].

Обработка экспериментальных данных [7] в соответствии с классической теорией распада двухатомных молекул привела для константы распада хлора к выражению

$$k_d = 3,13 \cdot 10^{12} \left(\frac{57,080}{RT}\right)^{2,087} \exp\left(-\frac{57,080}{RT}\right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек},$$

где в качестве энергии активации была взята энергия связи Cl_2 . Зависимость предэкспонента от температуры $A \sim T^{-n/2}$, где n — число степеней свободы, обеспечивающих энергию для диссоциации при соударении,

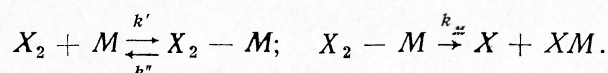
также большим содержанием Cl_2 и наличием в смеси эквимолекулярного количества CH_4 . В ряде исследований [9] неоднократно отмечалось существенное влияние природы третьего тела на процесс диссоциации и рекомбинации двухатомных молекул. Однако, как показано в случае распада Br_2 и J_2 , не следует ожидать чрезмерно высокой эффективности молекулы метана по сравнению с аргоном в качестве партнера при соударениях. Важно также отметить, что во всех экспериментах, результаты которых приведены на рис. 7, диссоциация Cl_2 изучалась при различном его парциальном давлении в смесях с аргоном, что, тем не менее, в каждой отдельной серии опытов не сказалось на величине k_d .

оказалась значительно более сильной, чем требуется по теории. Попытки подобрать методом наименьших квадратов интерполяционную формулу такого же вида с постоянным показателем степени в температурной зависимости предэкспонента для наших опытов не привели к успеху. Значения k_d в области низких температур ($T < 1000^\circ \text{K}$) начинают отклоняться от интерполяционной кривой с $A \sim T^{-2}$ и требуют еще более сильной зависимости. Уравнение

$$k_d = 10^{13,55} \left(\frac{57,080}{RT} \right)^{1 + \frac{900}{T}} \exp \left(- \frac{57,080}{RT} \right) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$$

достаточно хорошо описывает наши экспериментальные данные во всем температурном диапазоне.

Райсом [8] был предложен механизм диссоциации двухатомных молекул, идущей через образование промежуточного слабо связанного комплекса между атом-продуктом распада и инертной молекулой M :



Можно ожидать, что образование такого комплекса XM несколько понизит эффективную энергию активации, поскольку константа скорости суммарного процесса распада тогда будет $k_{x_2} = k_{\text{н}} \frac{k'}{k''}$. При этом меха-

низм диссоциации через образование промежуточного комплекса должен вносить все больший вклад в общую скорость распада при понижении температуры. Однако таким образом, по-видимому, нельзя объяснить слишком большие значения константы скорости распада хлора, полученные экспериментально (особенно при низких температурах), так как трудно предположить, что энергия связи в комплексе типа XM будет порядка 10 ккал/моль . Если же считать, что эффективная энергия активации в выражении константы должна совпадать с энергией разрыва связи, то величина предэкспонента при этом будет превышать число соударений.

К сожалению, не существует такой квантово-механической модели для распада двухатомных молекул, с помощью которой можно было бы объяснить значения предэкспонентов, во много раз превышающих число соударений. Поэтому экспериментальные результаты должны быть тщательно обоснованы. Ошибка в определении константы скорости реакции в описанном выше методе обусловлена, во-первых, тем, что реальная задержка воспламенения заменена теоретической τ_0 и ошибкой в определении констант реакций (1)–(5), во-вторых. Первая ошибка в наших опытах не превышала 40%, так как, хотя вычисление константы k_d производилось по уравнению (7) во всем температурном диапазоне, экспериментально задержка воспламенения фиксировалась по началу заметного свечения реакции. Оказалось, что определяемая задержка воспламенения превышала τ_0 приблизительно на 20%. Вторая ошибка может быть выражена в виде

$$\left| \frac{\delta k_d}{k_d} \right| \simeq 2 \left| \delta \ln \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) \right| + \left| \frac{\delta \bar{W}}{\bar{W}} \right|. \quad (17)$$

Так как константы скоростей k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , как правило, измерены в узком температурном диапазоне, то экстраполяция их на другие температуры приведет к тому, что суммарная ошибка в основном будет определяться формулой (17). Если константы k_1 и k_2 определены соответствен-

но при температурах T_1 и T_2 с достаточно хорошей точностью, то выражение (17) можно переписать в виде

$$\frac{\delta k_d}{k_d} \approx \frac{2\delta E_1}{RT_1} \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) + \frac{2\delta E_2}{RT_2} \left(1 - \frac{T_2}{T}\right) + \frac{\delta k_4}{k_4}.$$

Оценка суммарной ошибки показала, что k_d было определено в нашем случае с точностью до множителя, не превышающего 2–3.

Возвращаясь к рис. 7, отметим, что при высоких температурах получено хорошее совпадение с прямыми измерениями константы распада k_d . Данных по скорости распада Cl_2 или по скорости рекомбинации атомов хлора при низких температурах найти не удалось, хотя в этой области теоретически точность метода задержек воспламенения наилучшая (ошибка не превышает точность определения констант k_1, k_2, k_4) и сравнение с непосредственными измерениями k_d было бы желательно.

Полученная зависимость константы диссоциации от температуры позволяет рассчитать константу рекомбинации k_r атомов хлора. Если выполняется обычное соотношение $k_{\text{равн}} = \frac{k_d}{k_r}$, то в интервале температур 600–1500° К $k_r = 10^{34,17 + 2500/T}$, и таким образом k_r имеет отрицательную энергию активации, что уже отмечалось в литературе [10] для ряда других двухатомных молекул.

Поступила в редакцию
30/XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Вопросы горения ракетных топлив. ИЛ, 1959.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1947.
3. H. S. Johnston, P. Goldfinger. J. Chem. Phys., 1962, 37, 4, 700.
4. А. А. Борисов, С. М. Козарко, А. В. Любимов. ПМТФ, 1960, 3, 175.
5. Ударные трубы. Сборник, ИЛ, 1962.
6. H. Hiraoka, R. Hardwick. J. Chem. Phys., 1962, 36, 7, 1715.
7. T. A. Jacobs, R. R. Giedt. J. Chem. Phys., 1963, 39, 3, 749.
8. R. W. Diesen, W. J. Femlee. J. Chem. Phys., 1963, 39, 9, 2115.
9. O. K. Rice. J. Phys. Chem., 1963, 67, 1, 6.
10. Е. Е. Никитин. Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе. М., Изд-во «Наука», 1964.