

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРИЯ ГОРЕНИЯ И ВЗРЫВОВ

Н. Н. Семенов, Ленинград

ВВЕДЕНИЕ

В 1884 г. в своей книге «Очерки по химической динамике»¹ Вант-Гофф сформулировал основные законы протекания простейших химических реакций. В случае, когда реакция связана с взаимодействием двух частиц, скорость ее пропорциональна числу встреч исходных молекул между собой, т. е. квадрату числа молекул в единице объема, если реагирует один сорт молекул ($2 \text{Cl}_2\text{O} = 2 \text{Cl}_2 + \text{O}_2$), и произведению чисел молекул того и другого сорта, если реакция протекает между двумя разными частицами ($\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ}$). Такого рода реакции Вант-Гофф назвал бимолекулярными (или реакциями второго порядка).

В случае, если молекула разлагается во время свободного полета между двумя столкновениями ($\text{CH}_3\text{NNCH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$), скорость реакции будет пропорциональна первой степени числа молекул в единице объема; такие реакции Вант-Гофф назвал мономолекулярными (или реакциями первого порядка).

Константа скорости реакции растет с температурой по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$, где T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, равная $2 \text{ ккал на } 1^\circ$, а E — величина, характерная для каждой реакции (определяющая величину роста скорости с температурой). Аррениус несколькими годами позднее более подробно доказал справедливость температурного закона и дал простое кинетическое толкование величине E , которую он назвал энергией активации. Он предположил, что реакции подвергается не любая молекула, а только молекула в активном состоянии, причем энергия, переводящая обычную молекулу в активное состояние, больше некоторой величины E . При этом согласно закону Больцмана количество активных молекул будет составлять долю $e^{-\frac{E}{RT}}$ от неактивных. Отсюда скорость реакции, выраженная в числе реагирующих молекул за единицу времени в единице объема, будет

$$w = \frac{dx}{dt} = (a - x)^n e^{-\frac{E}{RT}},$$

где $n = 2$ для би- и $n = 1$ для мономолекулярной реакции (x — число прореагировавших молекул к данному моменту t). В начале

реакции, когда $x = 0$, $w_0 = ka^n e^{-\frac{E}{RT}}$ (a — число молекул исходного вещества в единице объема в начале реакции). Константа k для бимолекулярных реакций, очевидно, равна $V \sqrt{2\pi} u$, где σ — диаметр, а u — тепловая скорость молекулы. В случае мономолекулярных реакций $k \approx \nu$, где ν — число колебаний молекулы для той связи, которая разрывается, т. е. величина порядка $10^{13} - 10^{14}$.

Пять лет тому назад Эйринг на основе современных статистических методов и данных о строении и энергетике молекул пересмотрел (теория активированного комплекса) этот вопрос и пришел для простейших случаев практически к тому же результату, что и раньше. Для более сложных молекул, входящих в бимолекулярные реакции, он доказал возможность малого стерического фактора, значительно уменьшающего величину k , и дал метод приближенной оценки этого фактора. Для мономолекулярных реакций Эйринг указал, что в некоторых (впрочем весьма специальных) случаях константа k может превосходить значения 10^{14} , оставаясь попрежнему равной $10^{13} - 10^{14}$ для большинства реальных процессов. Таким образом, для элементарных реакций представления Вант-Гоффа и Аррениуса сохранили полную силу до сегодняшнего дня. Однако, в свете современного развития химической кинетики (в особенности теории цепных реакций) большинство реально протекающих реакций связано с последовательностью взаимно связанных элементарных реакций и представляется поэтому гораздо более сложным, чем это казалось создателям химической кинетики на заре ее развития. Элементарные стадии сложной реакции (представляющие собой реакции различных промежуточных продуктов с исходными веществами) протекают по законам Вант-Гоффа и Аррениуса, но суммарная реакция идет часто по совсем иным зависимостям, чем простые би- и мономолекулярные законы. Весьма распространенной является, например, для начальных фаз превращения (20—30%) многих экзотермических реакций закономерность $w = Ae^{\varphi t}$, где φ зависит от концентрации исходных веществ и растет по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$ с температурой. В этом случае скорость реакции как функция концентрации исходного вещества $\frac{dx}{dt} = w = kx$, т. е. скорость реакции на первых ее фазах оказывается пропорциональной количеству вещества, прореагировавшего к данному моменту времени. Во многих случаях этот закон может быть обобщен на весь ход превращения (с учетом выгорания) в виде $w = k(a - x)xe^{-\frac{E}{RT}}$.

Такие законы типичны для большинства реакций горения в кислороде и воздухе. Во многих случаях скорость сложной реакции зависит от квадратных корней концентраций одного из сортов реагирующих между собой молекул. Так, например, для реакции водорода с бромом

$$w = k(\text{H}_2) \sqrt{(\text{Br}_2)} e^{-\frac{E}{RT}},$$

где скобками помечено число соответствующих молекул в единице объема.

Однако, встречаются случаи, когда сложная реакция формально приводит к того же типа закономерностям, что и простые моно- и бимолекулярные законы, хотя смысл и величина константы k здесь другая, а энергия активации E складывается из суммирования и вычитания энергий активаций элементарных процессов, составляющих сложную реакцию. Так, например, распад многих органических веществ

формально описывается уравнением $w = kae^{-\frac{E}{RT}}$, хотя нет сомнений, что процесс этот идет путем ряда моно-, би- и тримолекулярных стадий. К счастью, для всех наших последующих рассуждений нам нужно только формальное, найденное на опыте, выражение для скорости реакции как функции концентраций исходных веществ и температуры и нет надобности знать истинный механизм реакции.

Математическая обработка результатов проще всего для тех случаев, когда мы имеем дело с формальными закономерностями реакций первого и второго порядка. По этим причинам мы и будем заниматься главным образом ими.

После этих кратких сведений по химической кинетике перейдем к теме нашей статьи — современное состояние тепловой теории горения и взрывов. Кстати сказать, явления эти так широко распространены, так интенсивно используются техникой (топки, двигатели внутреннего сгорания, взрывчатые вещества), что теоретические основы учения о горении и взрывах должны были бы излагаться в общем курсе физики наряду с учением о теплопроводности и термодинамических циклах. Причину отсутствия такой главы в общем курсе я вижу в том, что до последнего времени наука не сумела разобраться в этих явлениях. Однако, за последние десять лет в результате, главным образом, работ советских ученых основные положения теории горения и взрывов созданы и существующий в науке пробел начал заполняться. Как мы увидим ниже, теория этих явлений в ее принципиальной части несложна и с успехом может быть изложена студентам.

К сожалению, во всей мировой литературе имеется только одна попытка систематического изложения теории указанных явлений на базе наших и иностранных работ — это только что вышедшая книга Йоста². На русском языке нет ни одной такой попытки. В этом особенно повинны мои сотрудники и я, поскольку мы в значительной степени способствовали созданию теории указанных явлений. Эта статья является попыткой кратким очерком теории горения и взрывов хотя бы частично исправить дело. Конечно, это не снимает вопроса о необходимости написания подробной монографии по этому разделу науки.

Вопрос о природе самовоспламенения горючего газа, возникающего при повышении его температуры до некоторой «температуры самовоспламенения», был поставлен впервые Вант-Гоффом в 1883 г. в уже упоминавшихся «Очерках по химической динамике». Там же Вант-Гофф дает в общем правильную качественную формулировку причины явления. Приведем соответствующую выдержку из книги Вант-Гоффа.

«Одно из заключений предыдущей главы заслуживает особого внимания, так как, повидимому, находится в противоречии с явлением воспламенения.

Действительно, только что приведенные опыты над влиянием температуры на скорость превращения приводят к допущению непрерывности этого явления, непрерывности, являющейся результатом как описанных опытов, так и теоретических соображений, которые я высказал. Однако, явление воспламенения, внезапно происходящее при данной температуре, указывает, повидимому, на то, что предполагаемая непрерывность допускает исключения; Мейер, например, высказывается по этому поводу следующим образом:

„Точкой реакции можно было бы вообще назвать самую низкую температуру, при которой еще совершается определенное химическое превращение, температуру, которую обычно называют точкой воспламенения, когда имеют дело с горючими веществами“.

Здесь имеется явное противоречие с представлениями, установленными относительно влияния температуры на скорость превращений; действительно, эти представления исключают всякие внезапные ускорения и требуют, чтобы превращение, если оно совершается при данной температуре, происходило и при других температурах, хотя его скорость изменяется. Более глубокое изучение этого предмета покажет нам, что явление воспламенения ни с какой стороны не обязывает к допущению существования температуры, при которой начиналось бы превращение. В таком случае это явление целиком войдет в систему развитых выше представлений.

Исходной точкой этой аргументации являются три условия, которые должны быть выполнены при каждом превращении, способном произвести воспламенение. Раньше, чем изложить эти условия, я отмечу, что под термином «воспламенение» я понимаю не только явления взрыва, но и всякое превращение, которое совершается при местном повышении температуры до так называемой температуры воспламенения. В каждом явлении такого рода мы видим, что выполняются следующие условия:

1. Превращение, которое дает воспламенение, сопровождается выделением тепла.

2. Это превращение происходит уже более или менее медленно при температурах более низких, чем температура воспламенения.

3. Это превращение ускоряется при повышении температуры.

При выполнении этих трех условий может произойти явление, подобное воспламенению. Чтобы показать это, положим, что в некоторой точке в среде, не способной к химическому превращению, например, в атмосферном воздухе, температура повышена от 0 до T . Когда источник теплоты будет удален, повышение температуры будет постепенно распространяться, образуя, таким образом, нечто вроде тепловой волны. Эта волна будет распространяться с определенной скоростью, принимая при этом температуру, все более близкую к 0. Графическое изображение соотношения между температурой и расстоянием от исходной точки O представлено линией T_1A_1 (рис. 1), причем температуры отложены по OT и расстояния по OD . Для краткости обозначим через ΔT понижение температуры в тепловой волне в первые моменты ее распространения.

Предположим теперь, что в рассматриваемой среде возможно химическое превращение и что оно удовлетворяет трем приведенным выше условиям; одним словом, заменим, например, атмосферный воздух гремучей смесью. Местное повышение температуры образует тогда описанную волну, с той только разницей, что при ее распространении температура будет уменьшаться менее быстро, особенно вначале, потому что превращение, вызванное повышением температуры, в свою очередь вызывает выделение теплоты. Значение ΔT окажется, таким образом, уменьшенным и графическое изображение тепловой волны для этого случая будет представлено линией T_1A_1 на рис. 2.

Определим теперь влияние повышения температуры в обоих случаях. Что касается среды, не подверженной химическому воздействию (атмосферный воздух), то дело обстоит просто: в тепловой волне понижение температуры ΔT будет более значительным (как это изображено линией

T_2A_2 на рис. 1) вследствие большей разности температур между волной и средой, в которой она распространяется. Предположение о возможности химического превращения (гремучая смесь) вводит наряду с этим действием, увеличивающим ΔT , другое действие, уменьшающее его; в самом деле, превращение, ускоренное более высокой температурой волны, дает в этом случае и большее количество тепла. Таким образом, если замедляющее действие будет преобладать, то значение ΔT будет уменьшаться по мере повышения температуры.

Установив это, мы можем предвидеть, что имеется некоторая температура T_1 (рис. 2), при которой величина ΔT сводится к нулю, иначе говоря, температура, при которой тепловая волна сохраняет свою температуру при распространении, как это изображено горизонтальной линией T_2A_2 на рис. 2. Совершенно так же еще более высокая начальная температура T_3 образует тепловую волну, температура которой вместо того, чтобы понижаться, будет повышаться до такого значения, при котором может произойти полное превращение. Такой процесс изображается линией T_3A_3 на рис. 2.

Очевидно, что волны с убывающей температурой производят лишь ничтожное превращение, в то время как волны с повышающейся температурой ведут к полному превращению. Вследствие этого температура T_2 , которая дает волну при постоянной температуре, как раз отвечает температуре воспламенения.

Нетрудно было бы выразить все изложенное выше математической формулой, но я предпочитаю выразить это таким образом: температура воспламенения есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т. д., равна теплоте, которую за то же время образует превращение.

Мне кажется, что вследствие этих соображений явление воспламенения полностью укладывается в принятые представления о влиянии температуры на скорость превращений». (Вант-Гофф, Очерки по химической динамике, стр. 111—113.)

Хотя Вант-Гофф здесь и не дал никакой количественной трактовки явления самовоспламенения, хотя даже качественные формулировки Вант-Гоффа далеко не точны, тем не менее физическая сущность явления была установлена Вант-Гоффом совершенно правильно. Впервые было указано, что самовоспламенение есть результат предпламенной реакции, которая в случае, если она выделяет достаточно много тепла (т. е. если смесь нагрета до соответствующей температуры), чтобы это тепло не успевало отводиться стенками, приводит к бурному росту температуры и скорости реакции, констатируемому нами как взрыв. Таким образом, никакого противоречия между явлением самовоспламенения и непрерывностью изменения скорости реакции с ростом температуры нет. Явление самовоспламенения является следствием температурной зависимости скорости реакции, если учи-

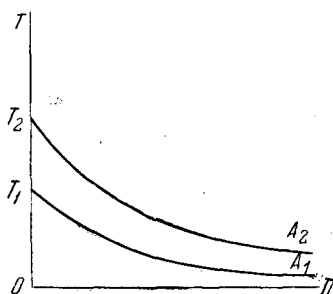


Рис. 1

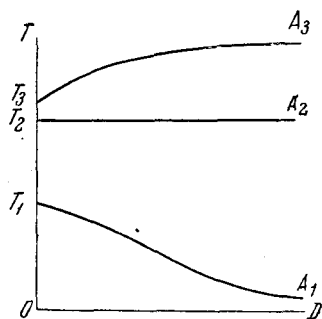


Рис. 2

тывать тот разогрев, который возникает в ходе экзотермической реакции и который приводит к тому, что температура смеси меняется со временем.

Очень курьезно, что на протяжении сорока лет точка зрения Вант-Гоффа на тепловую природу самовоспламенения не была математически сформулирована в ясной форме. И это несмотря на то, что понятием температуры самовоспламенения довольно часто пользовались, и притом пользовались как некоей константой вещества (вводя ее, например, в теорию распространения пламени), хотя уже из анализа Вант-Гоффа, да и из опытных определений этой величины было очевидно, что температура самовоспламенения не является константой, что она зависит, например, от условий теплоотдачи.

В 1927—1928 гг. мне удалось³ самым простым образом сформулировать математически точку зрения Вант-Гоффа. Между прочим я тогда ничего не знал о работе Вант-Гоффа и пришел к этой идее методом аналогии, перенеся в область горения мои и А. Ф. Вальтера результаты из области пробоя диэлектриков. Весьма поучительно, как одни и те же физические факторы и представления могут быть применены к самым разнообразным явлениям природы, и поэтому я позволю себе вкратце остановиться на наших работах по тепловому пробоя диэлектриков. Электропроводность диэлектрика растет с температурой по тому же закону, что и скорость химической реакции. Когда к диэлектрику прикладывается электрическое напряжение, то по закону Джоуля в нем выделяется тепло, пропорциональное электропроводности и квадрату приложенной разности потенциалов. В результате теплопроводности диэлектрика и электродов тепло отдается наружу. Однако при повышении напряжения количество выделяющегося тепла может сделаться столь велико, что тепловое равновесие нарушается. Диэлектрик при этом начнет прогрессивно разогреваться, в результате чего электропроводность будет расти и еще более увеличит выделение тепла, пока, наконец, не пойдет столь большой ток, что диэлектрик расплавится и закипит, т. е. будет „пробит“. В этом заключаются физические основы тепловой теории пробоя диэлектриков, как мы видим очень близкой к теории теплового взрыва.

Существенным отличием, однако, является то обстоятельство, что диэлектрик обычно расплавляется не весь, но пробой проходит по узкому цилиндрическому каналу, располагающемуся в виде нити между двумя электродами. Это и заставило Вагнера, впервые выдвинувшего в 1910 г. тепловую теорию пробоя диэлектриков, формулировать ее неправильно (он учитывал теплоотдачу не в электроды, но в диэлектрик вдоль поверхности канала, по которому идет пробой). Вальтер, Фок и я в СССР и Роговский в Германии независимо друг от друга впервые правильно сформулировали тепловую теорию пробоя.

Вопрос о том, почему получается нитевидный пробой, мы объяснили так: мы полагали, что диэлектрик весь разогревается током и что главный отвод тепла идет в электроды. Однако, вследствие небольшого градиента температуры в плоскостях, параллельных электродам, нарушение теплового равновесия возникает ранее всего

в центре, где температура хотя не на много, но все же выше, чем у краев. Как только начинается бурный рост температуры в центральной части диэлектрика, электропроводность начинает расти столь быстро, а ток так быстро нарастать, что напряжение на электродах автоматически падает, в результате чего остальные части диэлектрика остаются не захваченными пробоем. В этом, и только в этом, заключается различие между пробоем и взрывом. Расхождение это касается, однако, не вопроса об условии, когда нарушается тепловое равновесие, но вопроса о характере развития явления уже после того, как равновесие нарушилось. Ряд соображений приводил к заключению, что в случае, когда начальная электропроводность велика и пробой происходит при низком напряжении, условия образования нитевидного пробоя ухудшаются и мы можем непосредственно наблюдать нарушение равновесия во всем диэлектрике, приводящее к плавлению и испарению значительной его части. И действительно, при достаточно высоких температурах при тепловом пробое каменной соли происходит испарение значительной части вещества (вырывающегося в виде столба дыма из-под электродов), и результатом пробоя является дырка в палец шириной. Для желатины такого рода явление можно наблюдать при комнатной температуре.

В результате математической формулировки теории был получен ряд следствий (температурный коэффициент пробивного напряжения должен быть равным половине температурного коэффициента электропроводности, пробивное напряжение должно падать по определенным законам в зависимости от изменения теплопроводности, электродов и т. п.). Все эти следствия были строго подтверждены опытами Вальтера и Инге, чем тепловая теория пробоя была установлена окончательно.

Когда в 1927 г. я заинтересовался явлением взрыва, то сразу уловил аналогию этого явления с тепловым пробоем. Если в случае пробоя количество тепла, генерируемое током, в единице объема

равно $q = 0,24\tau_0 e^{-\frac{E}{RT}} V^2$, где $\sigma_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ — электропроводность, V — приложенное напряжение, то в случае химической реакции та же

величина равна $q = Q'w = Q'kae^{-\frac{E}{RT}}$, где Q' — тепловой эффект, рассчитанный на одну молекулу продукта, a — число молекул исходного вещества в единице объема (т. е. величина, пропорциональная, например, давлению газа). Таким образом, если в случае теплового пробоя мы можем найти связь между пробивным напряжением и температурой, то в случае самовоспламенения мы должны получить связь между температурой самовоспламенения и давлением газа.

В дальнейших разделах этой статьи мы изложим тепловую теорию горения и взрывов, разбив ее на три части: I. Теория теплового самовоспламенения; II. Теория теплового поджигания и III. Теория теплового распространения пламени, иллюстрируя выводы теории, правда, немногочисленным экспериментальным материалом. Вся изложенная теория развита в течение ряда лет в Институте химической физики работами Семенова, Тодеса, Зельдовича, Франк-Каменецкого

и частично Беляева, Аппина и Щелкина. Экспериментальные иллюстрации взяты как из работ нашего Института (Загулин, Нейман, Рогинский, Беляев, Аппин и др.), так и из иностранных работ.

Вся настоящая статья посвящена только тепловому воспламенению и горению, и в ней осталась незатронутой обширная и весьма интересная область цепного самовоспламенения и распространения холодных пламен, чему будет посвящена отдельная статья.

1. ТЕПЛОВОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ¹⁾

Если в газовой фазе идет реакция со скоростью w , измеряемой числом молекул продукта, появляющихся в 1 сек. в единице объема, то количество тепла, ежесекундно выделяемого во всем объеме сосуда v , будет равно

$$q_1 = v \cdot Q' \cdot w.$$

Здесь Q' — теплота, выделяемая при каждом элементарном акте реакции, равная $Q' = \frac{Q}{N}$, где Q — теплота реакции, выделяемая при образовании 1 грамм-моля продукта, а N — число Авогадро ($N = 6 \cdot 10^{23}$). Как было указано, скорость реакции в начальной стадии, как функция абсолютной температуры T и числа молекул исходного вещества a в единице объема, будет равна $w = k_1 a e^{-\frac{E}{RT}}$ для мономолекулярных, $k_2 a^2 e^{-\frac{E}{RT}}$ для бимолекулярных реакций. Итак,

$$q_1 = \frac{v Q k a^n e^{-\frac{E}{RT}}}{N}, \quad (1)$$

причем для мономолекулярных реакций $n = 1$, для бимолекулярных $n = 2$.

Количество тепла, отводимого из реакционного пространства стенками сосуда, будет

$$q_2 = \chi (T - T_0) S, \quad (2)$$

где χ — коэффициент теплопередачи, T — температура реагирующего газа, T_0 — температура стенок сосуда, задаваемая извне, S — поверхность сосуда.

На рис. 3 и 4 изображены зависимости q_1 и q_2 от температуры.

Рис. 3 отвечает случаю, когда стенка сосуда поддерживается при температуре T_0 , а меняется давление реагирующих газов, т. е. величина a в формуле (1). Кривая 1 отвечает наименьшему a , равному a_1 ; кривая 2 — среднему a_2 , и кривая 3 — наибольшему a_3 .

При $a = a_1$ теплоприход q_1 вначале больше теплоотвода q_2 . Вследствие этого газ будет разогреваться выше, чем стенки сосуда. Однако, такое положение продлится лишь до тех пор, пока темпе-

¹⁾ Вся теоретическая часть изложена по работам Семенова³, Тодеса⁴ и Франк-Каменецкого⁵.

ратура газа не достигнет некоторого значения T'_1 (пересечение кривых q_1 и q_2). При этом $q_1 = q_2$. Далее газ не будет разогреваться, поскольку при $T > T'_1$ теплоотдача q_2 будет больше теплоприхода q_1 , и в случае, если бы даже по какой-либо причине газ перегрелся выше T'_1 , он вновь охладился бы до той же температуры T'_1 ¹⁾. Таким образом, в рассматриваемом случае реакция не приводит к самовоспламенению, и дело ограничивается лишь разогревом газа до температуры T'_1 , немного более высокой, чем температура стенок сосуда.

Если при той же температуре T_0 сосуда мы заполним его способным к реакции газом при достаточно высоком давлении или, что то же, при достаточно большом значении $a = a_3$, то q_1 как функция температуры изобразится кривой 3, нигде не пересекающей прямую теплоотвода q_2 . В этом случае теплоприход q_1 при всех температурах больше теплоотвода q_2 и, таким образом, газ будет непрерывно разогреваться, реакция будет идти все быстрее и быстрее, что мы и воспринимаем как взрыв. Следовательно, при $a = a_3$ будет иметь место тепловое самовоспламенение.

Кривая 2 при $a = a_2$ касается прямой теплоотвода в одной точке и, таким образом, разграничивает область, где происходит стационарная реакция, от области, где происходит самовоспламенение. Величина $a = a_2$ или соответствующее ей давление p_2 определяет критическое давление самовоспламенения при данной температуре сосуда T_0 .

Если, сохраняя постоянным давлением газа, мы будем менять температуру стенок сосуда $T_0^{(1)} < T_0 < T_0^{(3)}$, то поведение газа изо-

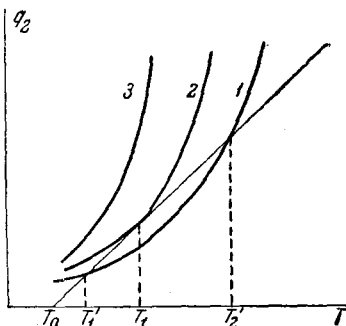


Рис. 3

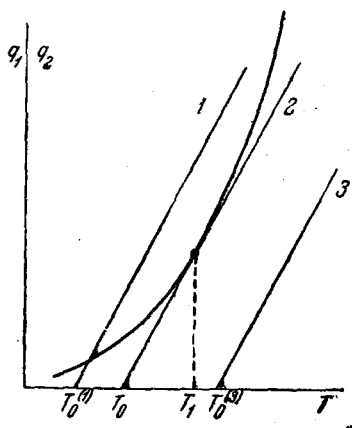


Рис. 4

¹⁾ Только в случае, если мы искусственно (например, путем адиабатического сжатия) нагреем газ выше второй точки пересечения T'_2 , то q_2 опять делается больше q_1 , и возможен дальнейший автоматический разогрев газа, приводящий к взрыву. Эта вторая точка пересечения не дает устойчивого значения температуры, так как если T чуть меньше T'_2 , то температура опустится до T'_1 . Если T чуть выше T'_2 , то произойдет взрыв. Таким образом, эта вторая точка пересечения не имеет значения в теории самовоспламенения и представляет интерес только в вопросах искусственного воспламенения, связанного с разогревом газа.

бразится рис. 4. Здесь имеется одна кривая теплоприхода q_1 и три прямых теплоотвода, отвечающих трем температурам стенок сосуда. Тем же рассуждением, что и выше, мы можем показать, что при $T_0^{(1)} < T_0$ самовоспламенения не происходит; при $T_0^{(3)} > T_0$ самовоспламенение имеет место. Температуру T_0 , при которой кривая q_1 касается в одной точке прямой q_2 , мы называем наинизшей температурой самовоспламенения или просто температурой самовоспламенения при данном давлении p . Точка касания кривой q_2 и q_1 отвечает температуре T_1 , разность $\Delta T = T_1 - T_0$ мы будем называть предвзрывным разогревом. Между температурой самовоспламенения и давлением (или числом a) смеси можно установить аналитическую связь, пользуясь тем обстоятельством, что в точке касания (при $T = T_1$) равны друг другу величины $q_1 = q_2$ и их производные по температуре $\frac{dq_1}{dT} = \frac{dq_2}{dT}$, т. е.

$$\frac{vQkan e^{-\frac{F}{RT_1}}}{N} = \chi(T_1 - T_0)S; \quad (3)$$

$$\frac{vQkanE}{NRT_1^2} e^{-\frac{E}{RT_1}} = \chi S.$$

Из этих двух уравнений мы можем прежде всего найти температуру T_1 в точке касания как функцию температуры стенок сосуда T_0 .

Исключая из обоих уравнений χS , получаем

$$1 = \frac{E}{RT_1^2} (T_1 - T_0) \quad \text{или} \quad \frac{RT_1^2}{E} - T_1 + T_0 = 0;$$

$$T_1 = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{2 \frac{R}{E}}.$$

Обратим внимание на то, что для большинства интересующих нас реакций $\frac{RT_0}{E}$ есть величина малая, не превышающая обычно 0,05. Температура самовоспламенения обычно ниже 1000° К, а энергия активации E обычно больше 20 000 кал, причем для низкого значения E мы имеем низкую температуру самовоспламенения и, наоборот, для большого E — высокую. Решение со знаком $+$ должно быть отброшено, поскольку при этом T_1 оказывается равной $\frac{R}{E}$, т. е. имеет величину порядка 10 000° и выше¹⁾, и поскольку решение со

1) Два знака имеют место потому, что функция $e^{-\frac{E}{RT}}$ имеет перегиб при очень высоких температурах и при $T \rightarrow \infty$ стремится к единице. Поэтому прямые теплоотвода, будучи экстраполированы к десяткам тысяч градусов, пересекают кривую q_1 еще раз (не изображено на рис. 3).

знаком —, отвечающее точке касания, изображенной на рис. 3 и 4, дает гораздо более низкую температуру T_1 .

$$\text{Итак, } T_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{2\frac{R}{E}} = \frac{2\left(\frac{RT_0}{E}\right) + 2\left(\frac{RT_0}{E}\right)^2 + 4\left(\frac{RT_0}{E}\right)^3 + \dots}{2\frac{R}{E}}.$$

При $\frac{RT_0}{E} < 0,05$ мы можем отбросить члены разложения, начиная с $4\left(\frac{RT}{E}\right)^3$, делая при этом ошибку порядка

$$2\left(\frac{RT}{E}\right)^2 \cdot 100\% < 0,0025 \cdot 2 \cdot 100\% = 0,5\%$$

от измеряемой величины T_1 .

Итак,

$$T_1 = T_0 + \frac{RT_0^2}{E}. \quad (4)$$

Предвзрывной разогрев

$$\Delta T_1 = T_1 - T_0 = \frac{RT_0^2}{E}. \quad (5)$$

Разогрев ΔT , который возникает в случае, когда воспламенения заведомо не происходит (температура T_0 ниже температуры самовоспламенения), будет всегда меньше, чем $\Delta T_1 = \frac{RT_0^2}{E}$.

Таким образом, и обратно, если разогрев ΔT меньше $\frac{RT_0^2}{E}$, то тепловой взрыв невозможен и, наоборот, если $\Delta T > \frac{RT_0^2}{E}$, тепловой взрыв должен иметь место. При разных значениях T_0 и энергии активации E предвзрывной разогрев будет различен, но, как правило, он никогда не превышает для интересующих нас случаев нескольких десятков градусов. Так, например, при $T_0 = 700^\circ \text{K}$ и $E = 30\,000 \text{ кал}$ $\Delta T_1 = 33^\circ$. При $T_0 = 700^\circ \text{K}$ и $E = 60\,000 \text{ кал}$ $\Delta T_1 \sim 16^\circ$. Таким образом, мы видим, что отношение $\frac{\Delta T_1}{T_0} \approx \frac{RT_0}{E}$ всегда мало (порядка нескольких сотых). Поэтому в дальнейшем мы будем приближенно полагать

$$\frac{1}{T_0 + \Delta T_1} = \frac{1}{T_0} \left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_0}\right) \text{ и т. п.}$$

Подставляя найденные значения для T_1 в уравнения (3), получаем условия самовоспламенения:

$$\frac{Q_0 k a^n E}{N R T_0^2} \left(1 - 2\frac{\Delta T_1}{T_0}\right) e^{-\frac{E}{RT_0} \left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_0}\right)} = \chi S$$

или, подставляя $\frac{\Delta T_1}{T_0} = \frac{RT_0}{E}$ и пренебрегая в левой части $2\frac{\Delta T_1}{T_0}$ по сравнению с единицей (что отвечает ошибке в величине a меньше,

чем $10^6/0$), получаем условие самовоспламенения в виде

$$\frac{QvkanEe}{NRT_0^2\chi S} e^{-\frac{E}{RT_0}} = 1. \quad (6)$$

Число молекул a в единице объема связано с давлением p , выраженным в мм Hg, следующим соотношением:

$$p = \frac{aRT}{N} \text{ дин/см}^2 = \frac{aRT}{N} \cdot 10^{-6} \text{ бар/см}^2 = \frac{aRT}{N} \cdot 10^{-6} \cdot 750 \text{ мм Hg/см}^2,$$

где $R = 83,15 \cdot 10^6$ эрг.

Отсюда

$$p = aT \cdot 10^{19}, \quad a = \frac{p}{T} \cdot 10^{19}. \quad (7)$$

Подставляя в (6), получаем связь между давлением p газа и температурой самовоспламенения

$$\frac{QvkanEe \cdot 10^{19}}{NRT_0^{2+n} \cdot \chi S} e^{-\frac{E}{RT_0}} = 1, \\ \lg \frac{p}{T^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{A}{T_0} + B, \text{ где } A = \frac{0,217E}{n}, \quad (8) \\ B = \frac{1}{n} \lg b, \quad b = \frac{NR\chi S}{QvkanE \cdot 10^{19}}.$$

$$\text{При } n=1 \quad \lg \frac{p}{T^3} = \frac{A}{T_0} + B, \text{ где } A = 0,217 E. \quad (9)$$

$$\text{При } n=2 \quad \lg \frac{p}{T^2} = \frac{A}{T_0} + B, \text{ где } A = 0,11 E. \quad (10)$$

В случае, когда идет бимолекулярная реакция между двумя компонентами смеси, например, водородом и хлором, все формулы сохранятся и только величина a (общее число молекул H_2 и Cl_2 в 1 см^3) помножится на произведение $\gamma(1-\gamma)$, где γ — доля одного, а $1-\gamma$ доля другого компонента. Кроме того, теплопроводность будет меняться при изменении состава смеси.

Приведем несколько примеров проверки этого уравнения. На рис. 5 приведены данные, полученные Загулиным^{6,3} для распада Cl_2O . На оси абсцисс отложены обратные величины абсолютных температур прибора, а на оси ординат $\lg \frac{p}{T}$, где p_1 есть давление, при котором возникает самовоспламенение. [На оси ординат Загулин отложил $\lg \frac{p}{T}$, а не $\lg \frac{p}{T^2}$. Однако, как нетрудно убедиться, в исследованном интервале температур изменение $\lg \frac{p}{T^2}$ в функции $\frac{1}{T}$ практически пойдет также по прямой, причем в первом приближении параллельно прямой $\lg \left(\frac{p}{T} \right) - \frac{1}{T}$.]

Распад Cl_2O согласно Гиншельвуду ⁷ идет бимолекулярно, причем $E = 21\,000 - 22\,000$ кал. Загулин получил для A [см. формулу (9)] значение 2500. Согласно теории и данным Гиншельвуда A должно быть равно 0,11, $E = 0,11 \times \times 22\,000 = 2\,400$ в хорошем согласии с опытом.

На рис. 6 приведены данные того же автора ⁶ для самовоспламенения смесей водорода с хлором при разных соотношениях компонентов смеси.

Как и следовало ожидать, $\lg \frac{p}{T}$, а следовательно, с достаточной степенью точности и $\lg \frac{p}{T^2}$ линейно связан с обратной абсолютной температурой, причем все прямые линии параллельны друг другу, т. е. отвечают одному и тому же A . Константа A оказалась равной 2600 - 2900.

Исследуя кинетику реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ при температуре 205°, Пийс показал, что она идет бимолекулярно [скорость пропорциональна произведению $(\text{H}_2) \cdot (\text{Cl}_2)$]. В таком случае из данных Загулина получаем $A = 0,11 E$ или $E = \frac{2750}{0,11} = 25\,000$ кал.

Христиансен дает для энергии активации этой реакции величину 25 000—30 000 кал. Из данных Пийса ⁸ вытекает, что энергия активации равна 20 000—25 000 кал. На рис. 7 приведена кривая зависимости $\lg \frac{p}{T^3}$ от $\frac{1}{T}$ для самовоспламенения азометана по Райсу и Аллену ⁹. Кривая 1 — для чистого азометана, кривая 2 — для азометана, разбавленного гелием (76% He в смеси).

Азометан разлагается мономолекулярно, однако, с ростом давления константа скорости несколько растет, стремясь к пределу k_∞ при достаточно высоких давлениях. Поэтому приходится выражение для критического давления p помножить на $\frac{k}{k_\infty}$ и откладывать не $\lg \frac{p}{T_0^3}$, а $\lg \frac{kp}{k_\infty T_0^3}$, что и сделано на рис. 7. Черные кружки на этом рисунке отвечают опытам с чистым азометаном, крестики — смеси азометана с гелием (гелия 76%) и кружки — смеси с азотом (50%). Кон-

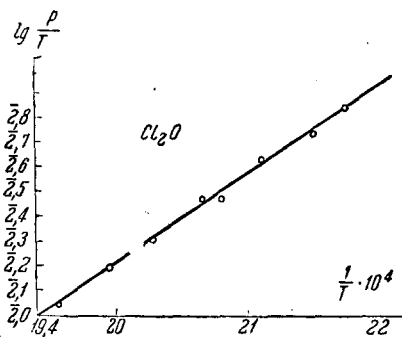


Рис. 5

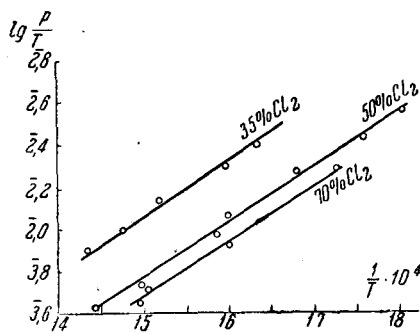


Рис. 6

станта A оказалась равной 11 000. Вычисляя отсюда $E = \frac{A}{0,217}$, авторы получили 50 000 кал, т. е. ту же цифру (51 000), которую дают Райс и Рамсбергер¹⁰ из непосредственных кинетических опытов.

Как мы видели, в условии самовоспламенения [формула (6)] входят как параметры, определяющие скорость реакции (константа k ,

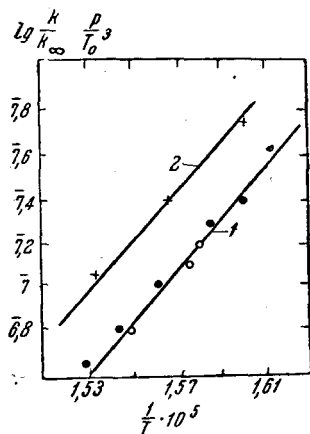


Рис. 7

энергия активации E), так и тепловые величины (тепловой эффект реакции Q , коэффициент теплопередачи χ , размеры сосуда). Условие самовоспламенения может быть переписано в более простом виде, если эти параметры должным образом сгруппировать и привести их к макроскопическим величинам, легко определяемым из опыта (Годес^{11,4}). В качестве одного из таких параметров, определяющих теплоотдачу, выберем время тепловой релаксации, т. е. время t_e , в течение которого первоначально нагретый (но не реагирующий) газ уменьшает из-за теплоотдачи в стенки свою избыточную температуру ($\Delta T = T - T_0$) в e раз. t_e естественно не зависит ни от величин ΔT , ни от абсолютной температуры T_0 , поскольку от этих величин не зависит коэффициент χ . Нетрудно убедиться, что

$$t_e = \frac{Cav}{\chi SN} \quad (11)$$

где C — теплоемкость грамм-моля.

Скорость реакции охарактеризуем обратной ей величиной, а именно временем реакции t_r , понимая под этим условно то время, в течение которого все исходное вещество было бы использовано реакцией, если бы реакция шла с постоянной скоростью и именно той, которая отвечает начальной концентрации горючего газа. Иначе говоря,

$$t_r = \frac{a}{kan e^{-\frac{E}{RT}}} \quad (12)$$

¹⁾ Действительно, $\frac{vaC}{N} \frac{dT}{dt} = -\chi S (T - T_0)$.

Пусть T_1 — начальная температура газа. Тогда

$$\ln \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = -\frac{\chi SNt}{Cav}$$

или

$$T - T_0 = (T_1 - T_0) e^{-\frac{\chi SNt}{Cav}};$$

а значит, время

$$t_e = \frac{Cav}{\chi SN}.$$

t_r может быть легко измерено. Для этого достаточно наблюдать начальную скорость реакции при температуре не遠далеке от самовоспламенения, экстраполировать полученное значение к температуре самовоспламенения и определить t_r делением общего числа молекул исходного вещества в единице объема на измеренную начальную скорость реакции, выраженную в числе молекул продукта в секунду.

Нетрудно убедиться, что в этом случае формула (6) переписывается в таком простом виде:

$$\frac{t_e}{t_r} \frac{Q E e}{C R T_0^2} = 1,$$

или условие самовоспламенения будет

$$\frac{t_r}{t_e} = \frac{Q E e}{C R T_0^2}. \quad (13)$$

Если $\frac{t_r}{t_e} > \frac{Q E e}{C R T_0^2}$, то тепловое самовоспламенение невозможно и идет стационарная реакция, если $\frac{t_r}{t_e} < \frac{Q E e}{C R T_0^2}$, то газ всегда самовоспламенится тепловым путем.

Займемся теперь более обстоятельно вопросами теплоотдачи от газа к стенке сосуда.

Полагая $q_2 = \chi (T - T_0) S$, мы предполагали, что теплопередача идет путем конвекции. В этом случае вычисление χ весьма затруднительно. Однако, имеется ряд опытов по теплопередаче, из которых видно, что при давлении газа меньше атмосферного и при тех небольших размерах сосуда, которыми обычно пользуются в опытах по самовоспламенению, и, наконец, при малых значениях ΔT_1 предвзрывного температурного перепада теплопередача практически очень близка к кондукционной. Франк-Каменецкий⁸ впервые обратил на это внимание и ввел в теорию теплового самовоспламенения вместо конвективной теплопередачи — кондуктивную. Отсылая лиц, интересующихся точным решением задачи, к статье Франк-Каменецкого⁸, мы приведем здесь приближенный вывод. Наше приближение будет заключаться в том, что хотя в случае кондуктивной теплопередачи температура газа будет разной в разных точках внутри сосуда, мы будем, однако, полагать, что скорость реакции одинакова во всех точках сосуда и отвечает температуре T_1 , средней между максимальной $T_{\max}$ в центре сосуда и температурой T_0 у стенок сосуда. Поскольку предвзрывной разогрев невелик и измеряется десятком — двумя градусами, это предположение приводит к приближенно правильному результату. Рассмотрим для простоты бесконечно протяженный плоский сосуд, стенки которого, параллельные друг другу и расположенные на расстоянии $2r$, находятся при температуре T_0 . Внутри сосуда идет реакция, выделяющая каждую секунду в расчете на единицу объема тепло u , одинаковое во всех точках пространства между плоскостями (указанное нами приближение к действительности). Направим ось x перпендикулярно к стенкам сосуда и примем за $x=0$ плоскость,

проходящую по середине между плоскостями стенок. В таком случае мы можем написать дифференциальное уравнение теплопроводности

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + u = 0,$$

которое при условии $T_{x=+r} = T_{x=-r} = T_0$ и $\frac{dT}{dx} = 0$ при $x=0$ дает возможность найти распределение температуры T внутри сосуда. Пусть λ есть коэффициент теплопроводности реагирующего газа. Решение уравнения будет:

$$T - T_0 = \frac{1}{2} \frac{u}{\lambda} r^2 \left(1 - \frac{x^2}{r^2} \right).$$

В середине сосуда температура T будет равна

$$T_{\max} - T_0 = \frac{1}{2} \frac{u}{\lambda} r^2.$$

Отсюда поток тепла через поверхность S сосуда будет:

$$q_2 = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_r S = urS$$

или, выражая u через $T_{\max} - T_0$,

$$q_2 = \frac{2\lambda}{r} S (T_{\max} - T_0).$$

Подставим вместо $T_{\max}$ среднюю величину $T_1 = \frac{T_{\max} + T_0}{2}$ или $T_{\max} = 2T_1 - T_0$, получим

$$q_2 = \frac{4\lambda}{r} S (T_1 - T_0) = \chi S (T_1 - T_0).$$

Таким образом, $\chi = \frac{4\lambda}{r}$, откуда ясно, что все решение остается тем же, что и в случае конвективной теплопередачи, только вместо χ надо подставить $\frac{4\lambda}{r}$. В случае плоского сосуда $\frac{v}{S} = 2r$. Подставив χ и $\frac{v}{S}$ в выражение (6), получим условие самовоспламенения в плоском сосуда в виде

$$\delta_{кр} = \frac{QkanEe^{-\frac{E}{RT_0}} 2r^2}{NRT_0^2 4\lambda} = 1$$

или

$$\delta_{кр} = \frac{Er^2 Qkan e^{-\frac{E}{RT_0}}}{RT_0^2 \lambda N} = \frac{2}{e} = 0,74. \quad (14)$$

Если провести расчет более строго, с учетом различия в скоростях реакции в различных точках внутри сосуда, то, как это показал Франк-Каменецкий, критическое условие самовоспламенения для плоского сосуда будет:

$$\delta_{кр} = 0,88, \quad (15)$$

соответственно:

для цилиндрического сосуда $\delta_{кр} = 2,00$ (16)

и для сферического $\delta = 3,32$. (17)

При этом под r в выражении для $\delta_{кр}$ (14) разумеется радиус цилиндра или сферы. Эти выражения позволяют вычислить абсолютные значения температуры самовоспламенения из тепловых и кинетических данных, поскольку единственная неизвестная величина χ заменена величиной теплопроводности газа. К сожалению, имеется очень немного случаев реакций, приводящих к самовоспламенению, для которых кинетика соответствующей реакции снята аккуратно.

Франк-Каменецкий¹² вычислил температуру самовоспламенения азометана при разных давлениях, исходя из кинетических данных для этой реакции, теплоты реакции и размеров употреблявшихся сосудов; приняв $\lambda = 10^{-4} \text{ э}^{-1} \text{ сек}^{-1} \text{ см}^{-1}$, он сравнил вычисленные по формуле (17) значения с температурными самовоспламенениями азометана, наблюдаемыми Райсом и Алленом⁹. То же было сделано для распада метилнитрата (также мономолекулярная реакция) по данным Аппина и Харитона¹³. При этом были получены приводимые ниже данные.

Как видно, совпадение теоретических и экспериментальных значений очень не плохое, что доказывает, повидимому, правильность предположений Франк-Каменецкого о кондукционной теплопередаче в предвзрывной области¹.

На основании данных Фольмера¹⁴ о кинетике распада закиси азота Франк-Каменецкий предвычислил, что этот газ способен самовоспламеняться, правда, при весьма высоких температурах.

Зельдович и Яковлев¹⁵ действительно обнаружили самовоспламенение N_2O , причем наблюдаемые и предвычисленные температуры самовоспламенения оказались хорошо совпадающими (см. таблицу).

Распад азометана ($\text{CH}_3)_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{N}_2$ (по данным Райса)			Распад метилнитрата $2\text{CH}_3\text{ONO}_2 = \text{CH}_3\text{OH} +$ $+ \text{CH}_2\text{O} + 2\text{NO}_2$ (по данным Аппина и Харитона)			Распад закиси азота N_2O (по данным Зельдо- вича и Яковлева)		
p мм	$T^\circ \text{ К}$ выч	$T^\circ \text{ К}$ набл	p мм	$T^\circ \text{ К}$ выч	$T^\circ \text{ К}$ набл	p мм	$T^\circ \text{ К}$ выч	$T^\circ \text{ К}$ набл
191	619	614	4,2	590	597	170	1 255	1 285
102	629	620	8,5	578	567	330	1 175	1 195
67	635	626	16,5	566	546	590	1 110	1 100
55	638	630	45,4	551	529			
38	644	636	87	541	522			
31	647	643	107	538	521			
23,5	653	651	163	531	519			
18	656	659						

¹⁾ Согласно новейшим значениям константы k для распада азометана совпадение теоретических и экспериментальных значений для этой реакции несколько ухудшается.

Мы позволим себе здесь проанализировать еще вопрос об абсолютных значениях температур самовоспламенения для случаев распада Cl_2O и реакций $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

Распад Cl_2O не является простой бимолекулярной реакцией; ближе всего ход этой реакции выражается автокаталитическим законом

$$w = kx(a - x) e^{-\frac{E}{RT}},$$

где a — число начальных молекул, а x — число прореагировавших. Реакция достигает максимума скорости при $x = \frac{a}{2}$, когда

$w_{\max} = k \frac{a^2}{4} e^{-\frac{E}{RT}}$. Таким образом, минимальная температура самовоспламенения определяется не начальной скоростью процесса, а максимальной.

Как мы видели, максимальная скорость в этом случае меняется бимолекулярно. Это находится в соответствии с результатами Гиншельвуда⁷. Как мы уже указывали, энергия активации E согласно Гиншельвуду равна 22 000 кал, а константа k является простой константой бимолекулярного процесса, причем $k = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u$.

По Гиншельвуду $\sigma = 4,8 \cdot 10^{-8}$, константа $k \sim 10^{-10}$. Таким образом, в формулу (16) надо подставить $k = 10^{-10}$. Вместо a надо брать $\frac{a}{2}$ и $n = 2$. Теплота разложения Cl_2O $Q = 22\,000$ кал, λ можно считать приблизительно $5 \cdot 10^{-5}$.

Загулин в своих опытах по самовоспламенению Cl_2O пользовался цилиндрическим сосудом $r \sim 1$ см.

Согласно формуле (16) применительно к цилиндрическому сосуду получаем

$$\delta_{кр} = \frac{Er^2 Q k a n e^{-\frac{E}{RT}}}{RT_0 \lambda N} = 2;$$

для Cl_2O соответственно будем иметь

$$\delta_{кр} = \frac{2,3 \cdot 10^4 \cdot 2,2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-10} a^2 e^{-\frac{22\,000}{T_0}}}{4 \cdot 2 T_0^2 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 2. \quad (18)$$

Поскольку мы уже установили, что температурная зависимость критического давления самовоспламенения Cl_2O хорошо согласуется с кинетическими данными, нам достаточно убедиться, что одно из значений критического давления, отвечающего той или иной температуре самовоспламенения, удовлетворяет условию (18). Этим будет доказано, что абсолютные значения всех опытных данных по самовоспламенению могут быть вычислены из кинетических данных. Возьмем одну из полученных Загулиным⁶ точек: при $T = 454^\circ$ или $\frac{1}{T} = 22 \cdot 10^{-4}$ критическое давление самовоспламенения оказывается равным

250 мм Hg. Отсюда число молекул в единице объема

$$a = \frac{2,7 \cdot 10^{19} \cdot 250 \cdot 273}{760 \cdot 454} = 5,4 \cdot 10^{18},$$

$$e^{-\frac{11\,000}{T}} = e^{-\frac{11\,000}{454}} = e^{-24,2} = 10^{-10,5} = 3,2 \cdot 10^{-11},$$

откуда $\delta_{кр} \approx 1$; последнее число практически совпадает со значением 2, поскольку достаточно ошибки в T на $10 - 15^\circ$, чтобы скомпенсировать эту разницу. Кроме того, небольшая неточность в величине E или ошибка в два раза в константе k или коэффициенте теплопроводности λ может привести к указанному расхождению.

Проанализируем теперь реакцию $H_2 + Cl_2$, полагая, что она идет, как простая бимолекулярная реакция. Согласно данным Загулина⁶ по самовоспламенению $A = 2\,750$, т. е. $E = \frac{A}{0,11} = 25\,000$ кал. Поскольку мы имеем здесь дело со столкновениями двух сортов молекул, то общее число соударений между молекулами H_2 и Cl_2 за 1 сек. в 1 см^3 будет

$$Z_{12} = 2 (H_2) (Cl_2) \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \left\{ \frac{2\pi kT (m_1 + m_2)}{m_1 m_2} \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (19)$$

Если m_1 есть масса H_2 , а m_2 — масса Cl_2 , то мы можем считать $m_2 \gg m_1$; тогда

$$\begin{aligned} Z_{12} &= 2 (H_2) (Cl_2) \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \left(\frac{2\pi kT}{m_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \\ &= (H_2) (Cl_2) \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)^2 \left\{ \frac{2\pi RT}{\mu_1} \right\}^{\frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Подставляя $R = 83,15 \cdot 10^6$ и μ_1 — молекулярный вес H_2 , равный 2, $\sigma_1 = 2,4 \cdot 10^{-8}$, $\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-8}$ и $T = 556^\circ K$, получаем $Z_{12} = (H_2) (Cl_2) \cdot 7 \cdot 10^{-10}$.

Отсюда скорость реакции

$$w = 7 \cdot 10^{-10} (H_2) (Cl_2) e^{-\frac{25\,000}{RT}},$$

что при $T = 556^\circ$ дает

$$w = 7 \cdot 10^{-10} (H_2) (Cl_2) \cdot 4 \cdot 10^{-10} = 2,8 \cdot 10^{-19} (H_2) (Cl_2).$$

Согласно данным Загулина при $T = 556^\circ$ взрывное давление равно 200 мм (100 мм H_2 и 100 мм Cl_2):

$$(H_2) = (Cl_2) = \frac{2,7 \cdot 10^{19} \cdot 100 \cdot 273}{760 \cdot 556} = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ молекул в } 1\text{ см}^3.$$

$$Q = 2,2 \cdot 10^4,$$

$$\lambda = 3 \cdot 10^{-41}.$$

¹⁾ Для атмосферного давления из прямых опытов и опытов Ишикавы¹⁶ видно, что коэффициент теплопередачи $\chi = 5 \cdot 10^{-4} = \frac{4\lambda}{r}$, $\lambda = 1,25 r \cdot 10^{-4}$. С по-

Отсюда

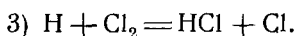
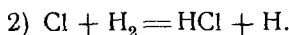
$$\delta_{кр} = \frac{2,5 \cdot 10^4 \cdot 2,2 \cdot 10^4 \cdot 2,8 \cdot 10^{-19} \cdot 3,2 \cdot 10^{36}}{2,3 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-4} \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 4,5,$$

что является величиной того же порядка, что и значение 2, требуемое тепловой теорией; чтобы получить 2 вместо 4,5, надо положить T воспламенения не 564° , а 540° .

Реакция $H_2 + Cl_2$ вряд ли является простой бимолекулярной реакцией; как по аналогии с фотохимической реакцией $H_2 + Cl_2$ при комнатной температуре, так и в связи с обнаруженным сильным воздействием на тепловую реакцию следов кислорода эту реакцию надо считать цепной. Кинетика этой реакции исследована слабо, но, судя по обстоятельной работе Пийса⁸, она протекает формально по бимолекулярному закону. Если воспользоваться непосредственно данными Пийса, положив $E = 25\,000$ кал, то мы получим при вычислении $\sigma_{кр}$ величину в 5—100 раз меньшую, чем 2. Само по себе это не было бы чем-либо удивительным, но мы не имеем возможности пользоваться данными Пийса потому, что, экстраполируя прямую Загулина к температуре 250° , при которой работал Пийс, мы получаем, что при этой температуре взрыв должен наступать при давлении, равном 500—550 мм, в то время как Пийс при этих температурах снимал кривые скорости без всякого взрыва при 760 мм давления. Таким образом, скорость реакции $H_2 + Cl_2$ у Пийса была в несколько раз более медленной, чем у Загулина, что вполне возможно, поскольку Пийс указывает на большие вариации скорости при изменении, например, следов кислорода в смеси.

Пийс полагает, что тепловая реакция $H_2 + Cl_2$ идет цепным путем по схеме:

1) $Cl_2 + \text{стенка} \rightarrow Cl + [Cl]$ (адсорбированный $[Cl]$ в дальнейшем реагирует на стенке с H_2 или материалом стенки)



Скорость реакции, согласно этой схеме $w = \frac{2k_1k_2}{k_4} (H_2)(Cl_2)$,

$k_2 = k_{20} e^{-\frac{6\,000}{RT}}$, где k_{20} численно практически совпадает с вычисленным по формуле (19) $k_1 = k_{10} e^{-\frac{E}{RT}}$; k_4 не зависит от температуры.

Полагая $E = 31\,000$ кал и $\frac{2k_{10}}{k_4}$ порядка 1 (что весьма вероятно, если та и другая величины равны $\frac{uS}{4v}$, где u в одном случае отвечает тепловой скорости, с которой несутся к стенке молекулы Cl_2 , а в другом

вышением температуры до 250° λ увеличивается, т. е. $\lambda = 3 \cdot 10^{-4}$ представляет правильную величину. Кроме того, такое значение получим, если положим $\lambda_{H_2+Cl_2}$ равным $\frac{1}{2} \lambda_{H_2}$.

атомы Cl), мы приходим формально к тому же самому простому бимолекулярному закону, на применении которого мы построили вычисление абсолютных значений температуры воспламенения и сравнили его с опытом.

Кроме указанных численных расчетов целый ряд качественных фактов находится в согласии с тепловой теорией. Так, разбавление азометана азотом мало меняет критическое давление самовоспламенения в соответствии с тем, что теплопроводность азота близка к теплопроводности азометана. Наоборот, примесь гелия очень сильно повышает критическое давление азометана вследствие повышенной теплопроводности гелия. Для случая реакции $H_2 + Cl_2$ Загулиным⁶ показано, что минимум критического давления при изменении состава смеси лежит около 70% Cl_2 в смеси. Это на первый взгляд противоречит бимолекулярности реакции. Однако, если учесть, что теплопроводность Cl_2 много меньше теплопроводности H_2 , то становится понятным, что воспламенение облегчается при обогащении смеси Cl_2 . При увеличении размеров сосуда критическое давление самовоспламенения падает, как и следует ожидать из теории и т. п.

Условие самовоспламенения, записанное в виде $\frac{t_r}{t_e} = \frac{Q E e}{C R T_0^2}$ [см. формулу (13)], с достаточной степенью точности применимо и в случае кондуктивной теплопередачи. Для доказательства необходимо вычислить времена тепловой релаксации для плоского, цилиндрического и сферического сосудов. При этом приходится решать уравнение охлаждения нагретого газа $\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\lambda}{c} \Delta T$, где $\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ (λ — теплопроводность, а c — теплоемкость единицы объема газа). Решение этого уравнения во всех трех случаях представляется в виде ряда, каждый член которого содержит $e^{\rho_i t}$, где ρ_i есть величина, быстро возрастающая с увеличением значения i . Поэтому время тепловой релаксации t_e будет равно $\sim \frac{1}{\rho_1}$, где ρ_1 — первая и самая малая из всех величин ρ_i . Хорошо известное вычисление¹⁷ дает для плоского сосуда с расстоянием между плоскостями $2r$

$$t_e = \frac{4cr^2}{\lambda\pi^2} = \frac{cr^2}{2,6\lambda}. \quad (20)$$

Для цилиндрического радиуса

$$t_e = \frac{4cr^2}{\lambda\pi^2} = \frac{cr^2}{5,7\lambda}. \quad (21)$$

Для сферического с радиусом r

$$t_e = \frac{cr^2}{10\lambda}. \quad (22) \quad 1)$$

1) Теплоемкость единицы объема газа c связана с теплоемкостью грамма моля C соотношением $\frac{c}{a} N = C$.

Памятуя, что $t_r = \frac{a}{kane} e^{-\frac{E}{RT}}$ и подставляя t_e и t_r в условие (13), получаем

$$\delta_{kp} = \frac{r^2 k \cdot a n_e e^{-\frac{E}{RT}} Q E}{N R T_0^2 k}.$$

Для цилиндрического сосуда $\delta_{kp} = 2,1$ (вместо 2, вычисленного Франк-Каменецким); для сферического $\delta_{kp} = 3,7$ (вместо 3,32, вычисленного Франк-Каменецким) [см. формулы (16), (17)].

Таким образом, мы можем считать, что условие (13) действительно сохраняет свое значение и для случая теплопередачи кондукцией при любых формах сосуда.

Соотношение (13) имеет огромное значение при определении природы воспламенения. Дело в том, что кроме теплового воспламенения имеют место случаи воспламенения, определяемые изотермическим ускорением химического процесса (цепное воспламенение). Не всегда легко отличить их друг от друга, и надежным средством для этого является соотношение (13).

Действительно, если время реакции, измеряемое непосредственно у точки воспламенения или экстраполированное к ней,

$$t_r \leq \frac{Q \cdot E e}{C R T_0^2} \cdot t_e, \quad (23)$$

то воспламенение, несомненно, имеет тепловую природу. Если же

$$t_r > \frac{Q E e}{C R T_0^2} \cdot t_e \quad (24)$$

и особенно если оно много больше этой величины, мы можем с уверенностью утверждать, что теплового воспламенения нет и что воспламенение имеет иную природу¹⁾.

Покажем применение формулы (13) на примерах.

Выясним вопрос о том, может ли $H_2 + Cl_2$, освещенное светом большой, но легко доступной интенсивности, приводить к тепловому взрыву смеси. Проведем расчет для цилиндрического сосуда $r = 1$, освещенного с торца и заполненного эквимолекулярной смесью $H_2 + Cl_2$. Мы знаем, что каждый поглощенный квант света (начиная с синей и до глубокой ультрафиолетовой части спектра) создает цепь реакции $H_2 + Cl_2$ длиной от 10^3 до 10^6 молекул HCl на квант. При условии, когда H_2 и Cl_2 не очищены специально, не менее 10^3 молекул HCl появляется в результате поглощения одного кванта. Если n_0 есть число поглощенных в единице объема квантов света, то $w = 10^3 n_0$ или $t_r = \frac{a}{w} = \frac{10^{19}}{n_0 \cdot 10^3} = \frac{10^{16}}{n_0}$.

¹⁾ Вычисляя t_e , мы полагаем теплопередачу кондуктивной. Однако, если на самом деле она конвективная, то истинная t_e будет меньше t_e , стоящей в формуле. Таким образом, если мы приходим к заключению, что тепловой взрыв невозможен при вычисленном значении t_e [неравенство (24)], то он тем более невозможен, если t_e истинное еще меньше.

Для цилиндрического сосуда (принимая $\lambda_{\text{H}_2+\text{Cl}_2}=10^{-4}$ и теплоемкость единицы объема $c=2 \cdot 10^4$)

$$t_e = \frac{cr^2}{5,7\lambda} = \frac{5}{5,7 \cdot 2 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4}} \sim 0,5 \text{ сек.}$$

Энергия активации E для фотохимической реакции хорошо известна, она равна $E=6\,000 \text{ кал}$; $Q=22\,000 \text{ кал}$.

Для воспламенения необходимо, чтобы было соблюдено условие $\frac{t_r}{t_e} = \frac{QEe}{CRT_0^2}$, или, подставляя цифры, $\frac{10^{16}}{n_0 \cdot 0,5} = \frac{2,2 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^3 \cdot 2,7}{5 \cdot 2 (300)^2}$, откуда $n_0 = 5 \cdot 10^{13}$ квантов, поглощенных в 1 сек. в 1 см^3 .

Приблизительно при таких интенсивностях света и происходит фотохимическое воспламенение смеси $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Таким образом, в этом случае природа самовоспламенения тепловая.

В качестве другого примера разберем случай смещения границ воспламенения гремучей смеси под действием ультрафиолетового света. В координатах давление — температура область самовоспламенения гремучей смеси имеет своеобразный характер, совершенно отличный от рассмотренных нами выше случаев (см. рис. 8). Наряду с нижним предельным давлением имеется верхнее предельное давление, выше которого воспламенения при данной температуре не возникает. Целый ряд реакций окисления и некоторые реакции разложения обладают таким свойством. Скорость реакции чуть ниже нижнего и чуть выше верхнего предела давления столь мала, что соотношение (13) не выполняется. Таким образом, мы имеем здесь дело с воспламенением не теплового характера. Теория цепных реакций, как известно, детально и полно описала и объяснила эти случаи, которые выпадают из темы нашей статьи.

При освещении гремучей смеси ультрафиолетовым светом весьма короткой длины волны (1 400 — 1 800 Å) идет фотохимическая реакция. Свет диссоциирует кислород на атомы, которые и начинают цепь реакции.

Согласно данным Налбандяна¹⁾, которыми мы в дальнейшем и пользуемся, длина цепи, т. е. число молекул воды на один атом кислорода, будучи равна единице при комнатной температуре, возрастает до двух при 350° и затем начинает быстро расти. В области

от 410 до 460° этот рост идет по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$, где энергия активации $E=30\,000 \text{ кал}$. Так происходит в случае, если интенсивность

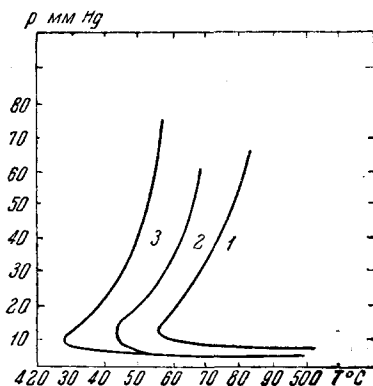


Рис. 8

1) Вскоре будет опубликовано.

свега достаточно мала. При увеличении интенсивности света длина цепи, начиная с некоторой температуры, начинает расти быстрее, чем при малой интенсивности, и когда она доходит до некоторого критического значения при температуре T , меньшей температуры самовоспламенения (при заданном давлении), происходит фотохимическое воспламенение. Чем больше интенсивность света, тем при более низкой температуре происходит воспламенение. Область воспламенения смещается влево (рис. 8, последовательные кривые 1, 2, 3) и притом тем больше, чем больше интенсивность. Распространено мнение, что такое смещение области связано с тепловым самовоспламенением, происходящим при больших интенсивностях света. Произведенный Налбандяном и мной анализ показывает, что это не так.

Как мы знаем, для теплового самовоспламенения необходимо, чтобы $\frac{t_r}{t_e}$ было не больше $\frac{Q E e}{C R T_0^2}$. Из данных Налбандяна известно, что в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 18 мм давления и при наличии освещения воспламенение возникает при $T = 434^\circ\text{C}$ (т. е. на 25°C ниже, чем самовоспламенение при отсутствии освещения). При температуре на 1° более низкой (чем 434°C) измеренная скорость реакции отвечает $t_r = 66,6$ сек. Опыты проводились в цилиндрической трубе радиусом 1,12 см. Теплоемкость c смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при этих условиях $c = 3 \cdot 10^{-6}$. Коэффициент теплопроводности этой смеси согласно табличным данным равен $23,73 \cdot 10^{-5}$ при комнатной температуре. Учитывая рост коэффициента теплопроводности с температурой, мы можем положить $\lambda_{434^\circ\text{C}} = 47,5 \cdot 10^{-5}$. Отсюда согласно формуле (21) находим время релаксации

$$t_e = \frac{cr^2}{5,7\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{-6} \cdot 1,23}{5,7 \cdot 47,5 \cdot 10^{-5}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}$$

Таким образом, $\frac{t_r}{t_e} = 4,7 \cdot 10^4$; тепловой эффект $Q = \frac{2}{3} \cdot 60\,000 = 40\,000$, откуда, учитывая, что энергия активации фотохимической реакции $E = 30\,000$ и молекулярная теплоемкость $C = 5$,

$$\frac{Q E e}{C R T_0^2} = \frac{4,7 \cdot 10^4 \cdot 3 \cdot 10^4 \cdot 2,7}{5 \cdot 2 \cdot 5 \cdot 10^5} = 7,5 \cdot 10^2.$$

Таким образом, $\frac{Q E e}{C R T_0^2} \ll \frac{t_r}{t_e}$, т. е. фотохимическое воспламенение смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, так же как и темновое самовоспламенение, никак не может возникать вследствие тепловых причин и должно иметь совсем иную природу.

До сих пор мы ограничивались анализом критического условия самовоспламенения и ничего не говорили о том, как во времени меняется температура газа и количество реагирующего вещества. Займемся кратко этим вопросом, следуя Тодесу⁴; при этом сначала сделаем упрощающее предположение, что скорость реакции не меняется во времени и остается той же, что и вначале. Это допущение, конечно, не верно, поскольку число исходных молекул уменьшается с течением времени. Однако, мы покажем далее, что это предположение не вносит

в вычисления существенной ошибки. В этих предположениях уравнение, определяющее изменение температуры газа, со временем будет:

$$\frac{Cav}{N} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{kane^{-\frac{E}{RT}} Qv}{N} - \chi S(T - T_0). \quad (25)$$

При давлениях ниже критического это уравнение приводит к постепенному установлению стационарной температуры $T'_1 = T_0 + \Delta T$.

В случае, когда давление значительно выше критического, вторым членом правой части уравнения можно пренебречь и интегрировать уравнение

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k \cdot a(n-1) Q \cdot e^{-\frac{E}{RT}}}{C}.$$

Интегрирование этого уравнения дает своеобразный ход температуры со временем. На рис. 9 изображено решение для мономолекулярной реакции с константой $k =$

$$= 10^{14} \text{ при } \frac{E}{RT} = 40, \frac{Q}{CT_0} =$$

$= 25$. Как мы видим, в течение довольно значительного времени (2—3 сек.) температура растет очень медленно, пока, наконец, не достигает

значения $T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \left(\frac{RT_0^2}{E} - \right.$
предвзрывной разогрев). С

этого момента дальнейший рост температуры до значения, отвечающего температуре взрыва (несколько тысяч градусов), происходит практически мгновенно, вернее за время, составляющее ничтожную долю от t . После того как весь исходный продукт сгорел, газ начинает остывать. Диаграмма на рис. 9 разорвана, так как естественно, что уместить на одном рисунке температуры порядка нескольких тысяч градусов и нескольких градусов нельзя. Время, проходящее от начала реакции до предвзрывного разогрева t_i , называется периодом индукции. Оно практически совпадает со временем от начала реакции до взрыва (последнее легко измеримо на опыте). Для t_i Тодес нашел приближенное выражение

$$t_i = \frac{RT_0 CT_0 a}{EQkane^{-\frac{E}{RT}}} = t_r \frac{CRT_0^2}{EQ};$$

поскольку $\frac{RT_0}{E}$ — величина малая, не превышающая для интересующих

нас случаев 0,05, $\frac{CT_0}{Q}$ — также величина малая порядка $\frac{5 \cdot 500}{20'000} \approx 0,1$

и меньше, от $\frac{CRT_0^2}{EQ}$ порядка от 0,01 до 0,001.

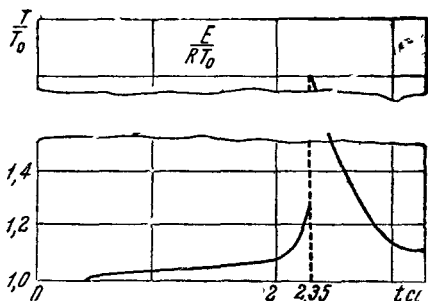


Рис. 9

Итак, $t_i = 0,01 - 0,001 t_r$. Таков порядок величины периода индукции. Если теперь вспомнить соотношение $t_r \leq \frac{QEe}{CRT_0^2} t_e$, то

$t_i \leq e t_e$, т. е. период индукции того же порядка, что и время тепловой релаксации. Вблизи критического давления t_i увеличивается в несколько раз, но остается все тем же по порядку величины.

Эти рассуждения приводят к весьма важному следствию: поскольку от начала реакции до конца времени индукции проходит всего $0,01 - 0,001$ времени реакции, то к моменту бурного подъема температуры или к моменту взрыва вещество успевает превратиться не более, чем на 10% . Это обстоятельство полностью оправдывает предположение о том, что скорость реакции до самого взрыва остается практически постоянной. Это оправдывает не только проделанные нами вычисления периода индукции, но также и все ранее сделанные вычисления условий самовоспламенения, так как там мы всюду полагаем, что количество реагирующих молекул в момент, отвечающий касанию прямой теплоотдачи и кривой теплоприхода, остается тем же, что и в исходном газе. Этим самым значительно более сложное рассмотрение вопроса об условиях взрыва с учетом выгорания делается для интересующих нас случаев ненужным.

Дело существенно меняется в случае реакций, связанных с малым E или с малым Q . При этом типичная картина взрыва исчезает. Если очень мала энергия активации и реакция идет при каждом столкновении частиц, то мы вообще не можем приготовить такого газа или, если это реакция между двумя газами, то мы не сможем их смешать. Они будут гореть на границе раздела при смешении. Так, например, обстоит дело при смешении паров натрия с хлором. Если энергия активации мала, но реакция идет все же не слишком быстро (с малым стерическим фактором при соударении частиц), то разогрев ΔT будет весьма велик и количественное различие между реакциями, проходящими ниже или выше взрывного предела, будет отсутствовать.

При малых E отсутствие резкой границы между стационарным и взрывным режимом связано с большим разогревом, а значит, и большой скоростью реакции еще в стационарном режиме. В случае же малых Q эта разница уничтожается за счет того, что из-за малого теплового эффекта условиям взрыва отвечают высокие температуры; таким образом, вещество достаточно быстро реагирует до достижения этих температур.

Следовательно, типичными взрывчатыми газами мы должны назвать такие, которые наряду со значительным тепловым эффектом (20 000 и более *кал моль*) обладают также и достаточной термической стойкостью, выдерживая без разложения значительные нагревы, т. е. одновременно имеют достаточно высокую энергию активации (20 000 *кал* и более). К таким случаям, которым удовлетворяют на практике все типичные взрывчатые газы, и приложимы все полученные результаты. Надо заметить впрочем, что малое значение E делает взрыв не типичным лишь в случае, когда скорость моно- или бимолеку-

лярной реакции связана с ненормально малыми константами k . Когда этого нет (когда, например, для бимолекулярной реакции $k = \sqrt{2\pi\sigma^2 u}$), малое значение энергии активации не мешает резкости взрывных условий и не смазывает явления взрыва. При этом дело меняется лишь в том смысле, что взрыв происходит при очень низких температурах. Величина $\frac{E}{RT}$ остается большой, несмотря на сравнительно низкое значение E .

К таким случаям относится, повидимому, взрыв НВг с озоном, который происходит вполне резко, но при температуре порядка -100°C

или взрыв H_2 с фтором. Что касается малого значения Q при нормальном E , то здесь всегда разница между взрывным и стационарным режимом смазывается. В работе Тодеса и Мелентьева⁴ аккуратно (путем чи-

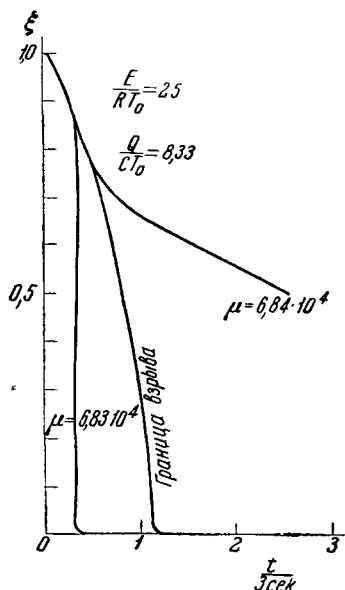


Рис. 10

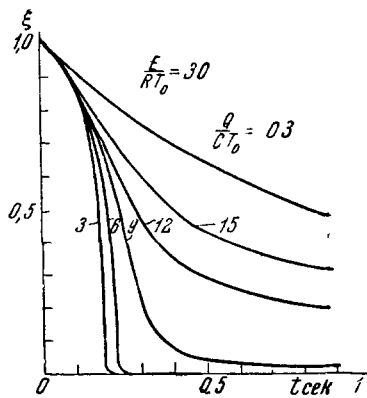


Рис. 11

сленного интегрирования) проделан анализ характера явления для мономолекулярной реакции (с константой $k = 10^{13}$) с учетом выгорания.

Проведем две кривые, показывающие, как расходуете со временем вещество ($\xi = \frac{b}{a}$, где b — количество прореагировавших молекул, а a — исходных): 1) в случае большого теплового эффекта (типичный взрыв, см. рис. 10) и 2) в случае малого теплового эффекта (рис. 11). Эти рисунки прекрасно иллюстрируют вышеприведенное качественное рассуждение. Пользуясь случаем, приводим кривую хода температуры (рис. 12) со временем, отвечающую тем же условиям, что и рис. 10 (типичный взрыв). Мы видим, что для типичного взрыва изменение давления на $0,2^0$ вблизи границы самовоспламенения качественно меняет картину реакции¹⁾. Ничего подобного не наблюдается в случае

¹⁾ Здесь $\mu = \frac{\chi S}{C_{av}}$, т. е. обратно пропорционально давлению p . Мы видим, что при больших Q при изменении μ от $6,84 \cdot 10^4$ до $6,83 \cdot 10^4$, т. е.

малых тепловых эффектов (рис. 11; цифры у кривых на рисунке означают величины μ).

На этом мы заканчиваем теорию теплового самовоспламенения для простейших реакций и переходим к вопросам, связанным с тепловым взрывом для автокаталитических процессов.

Было показано, что при давлениях, превышающих критическое, период индукции обычно весьма мал и измеряется временами порядка 1 сек. и меньше. Между тем во многих случаях самовоспламенение происходит с задержкой, значительно большей. Так, например, самовоспламенение смесей метана с кислородом при температуре 730°C и давлении 40 мм происходит с задержкой 4 мин.; такого же

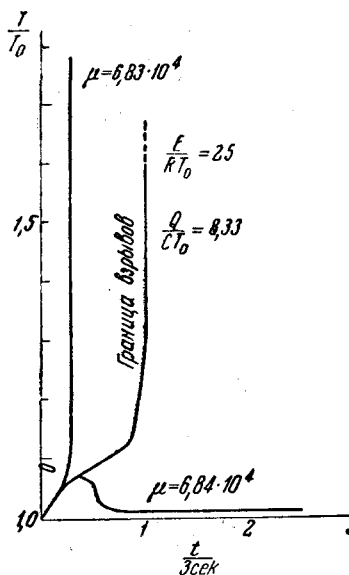


Рис. 12

порядка периоды индукции наблюдаются при воспламенении других углеводородов, а также реакции окисления сероуглерода, сероводорода и разложения Cl_2O . Особенно значительные задержки в самовоспламенении наблюдаются у жидких и твердых взрывчатых веществ, где они нередко измеряются десятками минут и даже часами. По данным Рогинского и сотрудников¹⁸ при самовоспламенении тротила и нитроглицерина в замкнутых ампулах задержки достигают иногда 5—10 час.

Изучение кинетики всех этих реакций¹⁾ показало, что все они протекают автокаталитически, т. е. скорость реакции как функция количества прореагировавшего вещества x в первых стадиях превращения описывается уравнением $\frac{dx}{dt} = \varphi x + n_0$. Здесь n_0 —

число ежесекундно зарождающихся

в единицу объема молекул конечного или промежуточного продукта; зарождение может происходить в результате би- или мономолекулярной реакции в объеме или в результате гетерогенного процесса. В большинстве случаев n_0 очень мало и им можно пренебречь при сколько-нибудь значительных величинах φ . Однако, если мы хотим выразить x или w как функцию времени, то необходимо знать n_0 , так как интегрирование уравнения дает

$$x = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad \text{и} \quad \frac{dx}{dt} = n_0 e^{\varphi t}. \quad (26)$$

при изменении давления на 0,14%, происходит резкое изменение картины выгорания. При μ , равном 6,83, идет медленная реакция, при μ , равном 6,84, после некоторого периода индукции происходит мгновенное сгорание вещества (взрыв).

¹⁾ Теория всех этих явлений была развита в Институте химической физики — литературу см. Семенов, Цепные реакции.

Сама константа φ убывает с ходом реакции в связи с уменьшением количества исходных веществ. В частном случае $\varphi = \varphi_0(a - x)$; здесь скорость реакции как функция x изображается кривой рис. 13, а как функция времени — кривыми рис. 14, из которых кривые 1, 2, 3, 4 отвечают давл. ниям $p_1 > p_2 > p_3 > p_4$.

Если для возникновения теплового взрыва нужно, чтобы скорость реакции достигала некоторого критического значения $w_{кр}$, то при давлении p_1 взрыв произойдет спустя время τ_1 , для давления p_2 спустя время τ_2 ; при давлении p_4 взрыв вообще не произойдет. Наименьшим давлением, при котором возможен взрыв, будет p_3 , и этому давлению отвечает максимальная возможная задержка τ_3 . Таким образом, в этих случаях период индукции связан уже не с разогревом смеси, но со временем, нужным для изотермического авторазгона реакции до величин, при которых делается возможным тепловой взрыв. Поэтому период индукции здесь может быть весьма продолжительным.

Выразим математически условия воспламенения для данного

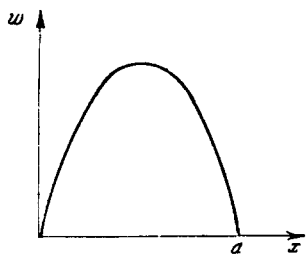


Рис. 13

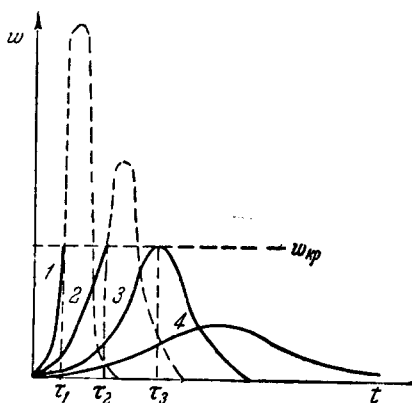


Рис. 14

случая, ограничиваясь первыми стадиями реакции (10—20%), пока мы можем приближенно полагать константу φ постоянной величиной, зависящей от начальных количеств исходных веществ и температуры. Обычно константа φ пропорциональна первой или второй степени давления смеси, или, что то же, числу молекул исходных веществ в единицу объема и экспоненциально растет с температурой по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$. Ограничимся далее случаями, когда время тепловой релаксации (порядка 0,01—0,5 сек.) мало в сравнении со временем автокаталитического ускорения реакции и им можно пренебречь.

В этих предположениях вся развитая ранее нами тепловая теория самовоспламенения сохраняется в силе; только вместо $w = ka^n e^{-\frac{E}{RT}}$ мы должны подставить в формулы

$$w = fa^n x e^{-\frac{E}{RT}} + n_0 = \varphi x + n_0.$$

Так, например, в предположении кондуктивного теплоотвода для цилиндрического сосуда критическое условие [формула (16)] воспламенения будет:

$$\delta_{кр} = \frac{Er^2 Q (\varphi x + n_0)}{RT_0^2 \lambda N} = 2. \quad (27)$$

Из этого уравнения, зная n_0 и $\varphi = fa^n e^{-\frac{E}{RT}}$, мы можем вычислить x , т. е. ту глубину превращения, по достижении которой произойдет взрыв. Обычно более интересной величиной является период задержки, который легко измеряется на опыте. Как мы видели, $x = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1)$. Подставив это выражение в формулу (27), получим

$$n_0 (e^{\varphi \tau} - 1) + n_0 = n_0 e^{\varphi \tau} = \frac{2RT_0^2}{Er^2 Q} \lambda \cdot N,$$

где τ — период задержки при возникновении взрыва. Отсюда

$$0,434 \varphi \tau + \lg \frac{n_0}{T_0^2} = \lg \frac{2R\lambda N}{Er^2 Q} = \text{const}, \quad (28)$$

поскольку мы пренебрегаем слабой зависимостью λ от давления и температуры.

Величина $\frac{2R\lambda N}{Er^2 Q} \approx \frac{10^{-3} \cdot 10^{23}}{10^4 \cdot 10^4} \approx 10^{10}$ с точностью до одного порядка десяти. Отсюда $\text{const} \approx 10$. В случае малых n_0 , например, меньших, чем 10^8 , $\lg \frac{n_0}{T_0^2} \approx 2$. При меньших n_0 , например, 10^4 , $\lg \frac{n_0}{T_0^2} \approx -2$.

Мы видим, что $0,434 \varphi \tau$ меняется при изменении n_0 в 10^4 раз всего на 20° в ту и другую сторону около значения $0,434 \varphi \tau = 10$. Таким образом, в этом случае мы можем приближенно полагать, что при изменении давления и температуры в некотором довольно значительном интервале величина

$$\varphi \tau = fa^n e^{-\frac{E}{RT}} = \text{const}. \quad (29)$$

Отсюда при постоянном давлении связь между периодом задержки τ и абсолютной температурой должна удовлетворять выражению

$$\lg \tau = \frac{A}{T} + B, \quad (30)$$

где

$$A = \frac{0,434E}{R} = 0,22 E.$$

При постоянной температуре и изменении давления должно существовать соотношение

$$\lg \tau = C - n \lg p. \quad (31)$$

В случае автокаталитического разложения взрывчатых веществ может меняться только температура и должно существовать только соотношение (30). При этом, конечно, значение константы будет существенно другое, чем у газов, в связи с другим условием теплоотдачи.

Впервые закон (30) был установлен Рогинским¹⁸ и его сотрудниками для тротила и нитроглицерина в замкнутых ампулах (повидимому, применение замкнутых ампул необходимо для предохранения от улетания автокатализирующих продуктов). На рис. 15 приведены данные Рогинского для тротила. Энергия активации для тротила оказалась равной 27 000 кал, для нитроглицерина — 25 700 кал.

После того как нами была разработана теория периода индукции, Гарнер с сотрудниками¹⁹ проделал ряд исследований по разложению кристаллов твердых взрывчатых веществ, подвешенных в откачанной колбе. В этих случаях он исследовал как кинетику разложения, так и связь между периодом задержки взрыва и температурой.

Оказалось, что закон $w = n_0 e^{\frac{E}{RT}} = 10^{0,434 \frac{E}{RT}}$ в первых стадиях разложения (до 20—30%) хорошо соблюдается для ряда взрывчатых веществ (стифкат свинца, азид бария, гремучая ртуть). При этом выяснилось, что при изменении T на 50° С n_0 практически постоянно.

Величина φ меняется с температурой по закону $e^{-\frac{E}{RT}}$. Энергия активации E равна 40 000—46 000 кал для стифката свинца и 30 000 кал для гремучей ртути.

Связь между $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$ оказалась в соответствии с теорией также прямой, причем вычисленная из константы A энергия активации E для стифката свинца равна 39 000, а для гремучей ртути — 30 000 кал, т.е. практически та же, что и для величины φ , как это и должно следовать из теории.

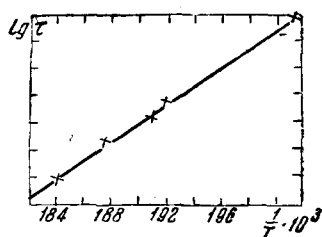


Рис. 15

К сожалению, для горючих газов такого рода исследования периода индукции проделаны только для случая окисления метана при высоких температурах. Реакция окисления метана протекает автокаталитически, удовлетворяя закону $w = n_0 e^{\frac{E}{RT}}$ вплоть до 30—40% превращения. Законы (30) и (31) были проверены Нейманом и Егоровым²⁰, при-

чем, как оказалось, зависимость $\tau e^{-\frac{E}{RT}} p^n = \text{const}$ подтвердилась весьма точно. На рис. 16 приведена полученная на опыте зависимость $\lg \tau - \frac{1}{T}$

при разных давлениях смеси метана с кислородом. Энергия активации E равна 90 000, а показатель n близок к 2. Кинетические опыты, проделанные Боном²¹ и Гиншельвудом²² (правда, при гораздо более низких температурах) дают для константы φ близкие значения E и n .

Здесь следует обратить внимание на соотношение между $\lg p$ и $\frac{1}{T}$ при постоянном периоде задержки и на такую же связь применительно к наименьшему взрывному давлению при каждой данной температуре (соответственно при максимальном времени задержки, отвечающей максимуму скорости автокаталитической кривой).

В первом случае (постоянное τ в начальных стадиях превращения)

$$\lg p = \frac{0,22E}{nT} + C = \frac{A}{T} + C. \quad (32)$$

Для метана $\frac{0,22E}{n} = A \approx 10000$.

Во втором случае коэффициент при $\frac{1}{T}$ несколько иной.

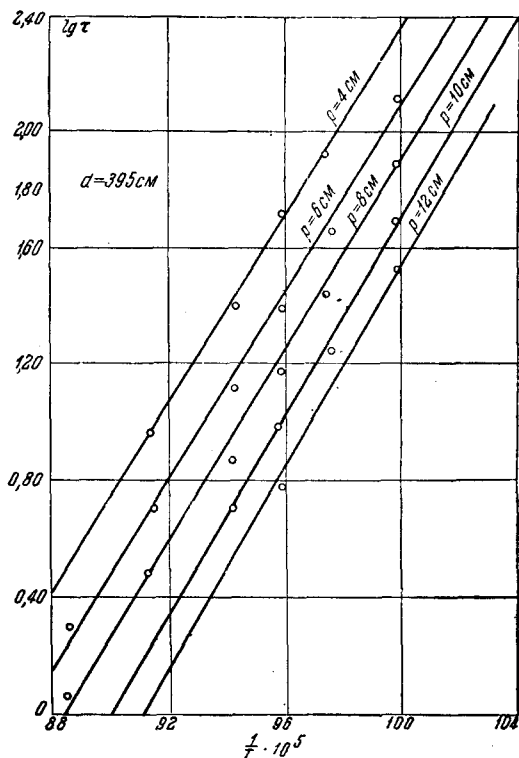


Рис. 16

В начальных стадиях φ растет с числом молекул в объеме (a значит, и с давлением) по закону $w = \varphi x = fa^2 e^{-\frac{E}{RT}}$. Когда количество прореагировавшего вещества x велико, то $\varphi x = f(a - x)^2 x e^{-\frac{E}{RT}}$ или $fa(a - x) x e^{-\frac{E}{RT}}$ (последнее в случае, если играет роль общее давление смеси, как это, например, бывает при обрыве цепей на стенках).

В соответствии с этим максимальная скорость реакции будет

$$w_m = f \frac{4}{27} a^3 e^{-\frac{E}{RT}} \text{ или } w_m = f \frac{1}{4} a^3 e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Во всяком случае максимальная скорость будет пропорциональна кубу α , а значит, и кубу p . Отсюда согласно формуле теплового взрыва

$$\lg \frac{p_m}{T} = \frac{0,22E}{3T} + C',$$

или приблизительно $\lg p_m = \frac{0,22E}{3T} + C'$, или в общем случае при любом n

$$\lg p_m = \frac{0,22E}{(n+1)T} + C' = \frac{A_1}{T} + C'. \quad (33)$$

Таким образом, температурный коэффициент минимального взрывного давления будет меньше температурного коэффициента взрывного давления при постоянной задержке (отвечающего опытам с малым предвзрывным выгоранием) в отношении $\frac{n}{n+1}$. В частности, для метана при $n=2$ это отношение будет $\frac{2}{3}$. Если величина A в формуле (32) равна 10 000, то для коэффициента A_1 получаем $A_1 = \frac{2}{3} A \approx 6\,600$.

Загулин⁶ экспериментально определил зависимость минимального взрывного давления от температуры и получил прямые, аналогичные рис. 6 и 5. Из этих прямых он нашел $A_1 = 7\,000$, т. е. величину, весьма близкую к вычисленному значению 6 600.

Зависимость $0,434 \varphi\tau = \text{const}$ мы вывели в предположении, что $\lg \frac{n_0}{T_0^2}$ по крайней мере вдвое меньше $P = \ln \frac{2R\lambda N}{Er^2Q}$. В случае, если эта величина близка к P и само n_0 меняется с температурой, соотношение $\varphi\tau = \text{const}$ перестает оправдываться и следует пользоваться соотношением $\varphi\tau + \ln \frac{n_0}{T_0^2} = \text{const}$ или приближенно

$$0,434 \varphi\tau + \lg n_0 = \text{const} \approx 16 \quad (34)$$

(поскольку n_0 пропорционально T_0 в степени выше второй). Этой формулой надо пользоваться, когда $\lg n_0$ того же порядка, что const , т. е. $\lg n_0$ близок к 16, когда $0,434 \varphi\tau$ заметно меньше $\lg n_0$. Соотношение можно переписать в виде $n_0 e^{\varphi\tau} = \text{const}$.

При малых $\varphi\tau$, отвечающих большим n_0 , мы получим другой предельный закон:

$$n_0 e^{\varphi\tau} = n_0 (1 + \varphi\tau) = \text{const},$$

или

$$\varphi\tau = \frac{\text{const}}{n_0} - 1,$$

т. е. с ростом температуры $\varphi\tau$ будет падать.

В пределе, когда n_0 очень велико, $\varphi\tau$ можно вообще пренебречь, и взрыв будет происходить без всякой задержки, вернее с задержкой, определяемой временем тепловой релаксации. Нетрудно понять, в чем здесь заключается физическая сущность дела.

Скорость w при $t=0$ равна n_0 . Если n_0 делается столь большим, что станет возможным тепловой взрыв, то нет надобности в реализации автоускорения реакции вследствие автокатализа. В этом, повиди-

мому, заключается основная причина значительных снижений температур самовоспламенения при прибавлении к горючей смеси ничтожных количеств некоторых активных примесей типа NO_2 . Эти примеси, реагируя с горючими, значительно повышают скорость образования конечных или активных продуктов. При увеличении n_0 φ т падает, а так как φ при данной температуре сохраняет постоянное значение, то это вызывает значительное сокращение периода индукции. Наоборот, сохраняя τ , мы можем путем добавки активной примеси значительно уменьшить φ , т. е. значительно понизить температуру взрыва.

II. ПОДЖИГАНИЕ НАГРЕТЫМИ ТЕЛАМИ

Прежде чем перейти к расчету температур поджигания горючего газа нагретыми проволоками или шариками, т. е. телами таких размеров, которые обычно применяются для этого, разберем, следуя Зельдовичу ¹⁾, условия воспламенения в случае содержащего горючий газ плоского сосуда, одна стенка которого поддерживается при высокой температуре T_1 , а другая при низкой температуре T_0 . Чтобы исключить конвекцию, расположим сосуд так, чтобы плоские стенки лежали параллельно земной поверхности, причем более нагретая стенка была сверху. Задача заключается в нахождении той минимальной температуры горячей стенки T_1 , которая (при комнатной температуре T_0 нижней стенки) воспламенит газ.

Скорость реакции попрежнему будем полагать равной $w = ka^n e^{-\frac{E}{RT}}$, а количество генерируемого ежесекундно в единицу объема тепла $\frac{Qkan e^{-\frac{E}{RT}}}{N}$.

В силу своей экспоненциальной зависимости от температуры реакция пойдет в основном только вблизи горячей стенки, нарушая тем самым в этой области линейное падение температуры с расстоянием от верхней пластинки. Это уменьшение градиента температуры вблизи горячей стенки будет тем больше, чем выше температура T_1 , так как тем энергичнее идет реакция и тем больше выделяется тепла. Соответственные распределения температур изображены схематически для разных T_1 на рис. 17. Зельдович строго доказал (качественно высказанное еще Вант-Гоффом) утверждение, что поджигание

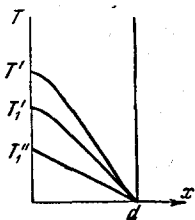


Рис. 17

произойдет при такой температуре T_1 , когда градиент температур $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0}$ вблизи горячей поверхности станет равным 0. Иначе говоря, когда нагретая стенка не будет терять тепла и все тепло, текущее к холодной пластине, будет генерироваться реакцией, протекающей в основном в сравнительно узком слое δ вблизи горячей пластины.

¹⁾ В печати.

Вычислим количество тепла, генерируемое реакцией при T_1 , близкой к температуре зажигания, т. е. когда $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = 0$. Как мы увидим ниже, расстояние ξ составляет около 10^9 от расстояния d между пластинами и, таким образом, градиент $\frac{dT}{dx}$ при $x > \xi$ будет не только попрежнему линейным, но и величина его будет не более чем на 10% отличаться от $\frac{T_1 - T_0}{d}$, т. е. того градиента, который имел бы место в случае, если бы между пластинами находился инертный не реагирующий газ. Мы можем поэтому полагать, что поток тепла через 1 см^2 при $x > \xi$ будет всегда приближенно равен $q = \lambda \frac{T_1 - T_0}{d}$, где λ — коэффициент теплопроводности горячего газа.

Уравнение, определяющее распределение температуры с учетом генерируемого реакцией тепла, будет

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + F(T) = 0, \quad (1)$$

где $F(T) = \frac{Q}{N} k a^n e^{-\frac{E}{RT}}$. Вблизи горячей пластины разность $T_1 - T$ мала в сравнении с T_1 , и мы можем положить $e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_1}} e^{-\frac{E(T_1 - T)}{RT_1^2}}$, откуда

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = -F(T_1) e^{-\frac{(T_1 - T)E}{RT_1^2}}. \quad (2)$$

Интегрируя это уравнение при условии $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0 = 0$ (условие поджигания) и $T_{x=0} = T_1$, получаем

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2F(T_1)RT_1^2}{\lambda E} \left(1 - e^{-\frac{(T_1 - T)E}{RT_1^2}}\right)}. \quad (3)$$

Величина $\frac{RT_1^2}{E}$, как мы уже видели, обычно не превосходит нескольких десятков градусов и, следовательно, всегда много меньше $T_1 - T_0$.

При изменении $T_1 - T$ от 0 до $\frac{RT_1^2}{E}$ переменная величина под корнем $\left(1 - e^{-\frac{(T_1 - T)E}{RT_1^2}}\right)$ меняется от 0 до 0,63. В дальнейшем с ростом $T_1 - T$ вплоть до $\frac{2RT_1^2}{E}$ эта величина растет почти до 0,9 и далее остается практически равной единице.

Мы видим, что главная часть роста градиента $\frac{dT}{dx}$ заканчивается уже при $T_1 - T = \frac{RT_1^2}{E}$, т. е. что главная часть реакции сосредото-

чена в этой зоне. В дальнейшем градиент сохраняет практически постоянное значение

$$\frac{dT}{dx} = \sqrt{\frac{2F(T_1)RT_1^2}{\lambda E}}. \quad (4)$$

Согласно сказанному выше мы можем приравнять этот градиент значению $\frac{(T_1 - T_0)}{d}$, откуда

$$d = \sqrt{\frac{\lambda E (T_1 - T_0)^2}{2F(T_1)RT_1^2}} = \sqrt{\frac{\lambda E (T_1 - T_0) Ne^{\frac{E}{RT_1}}}{2Qka^n}}, \quad (5)$$

что и даст условие поджигания, связывающее расстояние между пластинами и давление газа p с температурой T_1 поджигания.

Ширина зоны ξ , где идет большая часть реакции, определится интегрированием уравнения (2), где в качестве первого приближения

$$\sqrt{1 - e^{-\frac{(T_1 - T)E}{RT_1}}} \approx \sqrt{\frac{0,63}{2}} = \sqrt{0,30} \sim 0,5.$$

Отсюда находим порядок величин

$$\xi = \frac{RT_1^2}{E} \frac{1}{0,5 \sqrt{\frac{2F(T_1)RT_1^2}{\lambda E}}} = \sqrt{\frac{2RT_1^2 \lambda}{EF(T_1)}}; \quad (6)$$

отношение

$$\frac{\xi}{d} = \sqrt{\frac{2RT_1^2 \lambda 2F(T_1)RT_1^2}{EF(T_1)\lambda E(T_1 - T_0)^2}} = 2 \frac{RT_1}{E} \frac{T_1}{T_1 - T_0} \quad (7)$$

дает величину порядка 0,1, т. е. зона, где идет реакция, значительно меньше, чем расстояние между пластинами.

Переходим теперь к интересующим нас случаям поджигания газа малыми нагретыми телами — шариками и проволоками. Пусть шарик радиуса ρ , нагретый до температуры T_1 , помещен в центре шара весьма большого диаметра R ($R \gg \rho$), который заполнен реагирующим газом. Допуская, что зона, в которой идет реакция, отстоит от поверхности шарика на расстоянии, заметно меньшем, чем радиус шарика, мы сводим задачу с достаточным для наших целей приближением к только что рассмотренному плоскому случаю. Условия воспламенения попрежнему будут $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=\rho} = 0$. Зона реакции будет отстоять от поверхности шарика на расстоянии ξ , которое будет попрежнему выражаться формулой

$$\xi = \sqrt{\frac{2\lambda RT_1^2}{EF(T_1)}}.$$

Поток тепла, рассчитанный на единицу поверхности границы зоны реакции, будет приближенно выражаться формулой (4), поскольку за пределами зоны ξ можно пренебречь выделением тепла из-за реакции. Интегральный же поток тепла сквозь замкнутую поверхность радиуса $r = \rho + \xi$ будет равен

$$4\pi(\rho + \xi)^2 q = 4\pi(\rho + \xi)^2 \sqrt{\frac{2F(T_1) RT_1^2 \lambda}{E}}. \quad (8)$$

Этот интегральный поток равен потоку через любую другую поверхность сферы радиуса r .

При $r > (\rho + \xi)$, где реакцией можно пренебречь, распределение температуры не будет отличаться от распределения температуры в нереагирующем газе, только вместо шарика с радиусом ρ мы должны взять шарик радиусом $\rho + \xi$, так как из-за выделения тепла в малой зоне падение температуры в ней ничтожно.

Распределение температуры вокруг сферы радиуса $\rho + \xi$, нагретой до $T = T_1$, при температуре на бесконечности, равной T_0 , будет

$$T - T_0 = \frac{(T_1 - T_0)(\rho + \xi)}{r},$$

а поток

$$q = -\lambda \frac{dT}{dr} = \lambda \frac{(T_1 - T_0)(\rho + \xi)}{r^2}.$$

Интегральный поток через сферу радиуса r равен

$$4\pi q r^2 = 4\pi (T_1 - T_0) (\rho + \xi) \lambda. \quad (9)$$

Приравнявая (8) и (9), получим

$$4\pi(\rho + \xi)^2 \sqrt{\frac{2F(T_1) RT_1^2 \lambda}{E}} = 4\pi (T_1 - T_0) (\rho + \xi) \lambda$$

или

$$(\rho + \xi) = \sqrt{\frac{\lambda E (T_1 - T_0)^2}{2F(T_1) RT_1^2}}. \quad (10)$$

Отношение $\frac{\xi}{(\rho + \xi)} = \frac{2RT_0^2}{E(T_1 - T_0)}$ меньше единицы. Возьмем, например,

$T_1 = 600^\circ \text{C}$, $T_0 = 300^\circ \text{C}$, $E = 30\,000$, тогда $\frac{\xi}{(\rho + \xi)} = \frac{1}{6}$. Таким образом, мы доказали, что принятые нами допущения о малости ξ в сравнении с ρ в пределах требуемой нами точности выполняются.

Пренебрегая ξ в сравнении с ρ , мы получаем условие поджигания в простом виде:

$$\rho = \sqrt{\frac{\lambda E (T_1 - T_0)^2}{2F(T_1) RT_1^2}}. \quad (11)$$

Это соотношение связывает поджигающую газ температуру шарика T_1 с его радиусом ρ . Чем меньше радиус ρ шарика, тем выше его надо нагреть, чтобы он вызвал воспламенение газа.

Памятуя, что a^n пропорционально $\left(\frac{p}{T}\right)^n$, получаем связь между критическим давлением и температурой при постоянном ρ :

$$\lg \frac{p}{T_1} = \frac{0,217}{2T_1} E + C = \frac{A}{T_1} + C, \quad (12)$$

т. е. выражение практически того же типа, что и для самовоспламенения в замкнутом сосуде [(9) и (10) раздела I]. К сожалению, нет соответствующего систематизированного опытного материала для проверки этих соотношений.

Связь между ρ и T_1 может быть представлена в таком виде:

$$\lg \frac{\rho T_1}{T_1 - T_0} = \frac{0,217}{T_1} \left(\frac{E}{2} \right) + B. \quad (13)$$

Сильвер¹⁾ изучал зависимость T_1 от ρ для воспламенения пентана, светильного газа и водорода в воздухе с помощью нагретых металлических шариков диаметром от 1 до 5 мм. Откладывая $\lg \frac{\rho}{T_1 - T}$ как функцию $\frac{1}{T}$, он получил хорошие прямые линии; вычисленное из них E для пентана равно 40 000, для водорода — 45 000. Полученная энергия активации для водорода (45 000) значительно ниже, чем это следует из кинетических данных. Не исключена возможность, что данные Сильвера искажены катализом на поверхности металлического шарика. Наличие катализа по опытным и теоретическим результатам должно сильно влиять на температуру поджигания. И действительно, проволоочки из разных материалов поджигают тот же газ при разных температурах. В частности, при очень сильно катализирующем действии воспламенения, как известно, вообще не происходит, а горение протекает беспламенным путем. Происходит это потому, что реакция, проходящая на катализирующей нагретой поверхности, обволакивает последнюю слоем продуктов реакции, экранируя от горючего газа нагретые слои. При этом молекулы горючего сгорают путем диффузии в горячий слой без воспламенения. Очень жаль, что столь важный вопрос, как поджигание газа, не был подвержен систематическому экспериментальному обследованию. Последнее позволило бы не только проверить теорию, но и сделать весьма важные заключения о характере химической реакции путем определения E и n в формуле $w = ka^n e^{-\frac{E}{RT}}$ в очень большом интервале температур (поскольку, меняя давление газа и диаметр проволоки от 5 мм до 5 м, мы можем менять температуру, поджигающую газ, на несколько сот градусов).

Нетрудно проанализировать вопрос о поджигании нагретыми проволоочками (радиуса ρ), помещенными коаксиально внешнему широкому холодному цилиндру (радиуса $R \gg \rho$).

¹⁾ Сильвер (цитировано по книге Иоста²⁾) дал неправильную теорию, в результате которой перечисленные им энергии активации были вдвое меньше.

Рассуждая совершенно так же, как и для случая шарика, мы получим следующую связь между $\rho + \xi$ и T_1 :

$$(\xi + \rho) \ln \frac{R}{(\rho + \xi)} = \sqrt{\frac{E\lambda(T_1 - T_0)^2}{2F(T_1)RT_1^2}};$$

$$\xi = \sqrt{\frac{2\lambda RT_1^2}{EF(T_1)}}; \quad \frac{\xi}{(\xi + \rho) \ln \frac{R}{(\rho + \xi)}} = \frac{2RT_1^2}{E(T_1 - T_0)} = \frac{1}{6},$$

что при $\frac{R}{(\rho + \xi)} \sim 10$ дает $\ln \frac{R}{(\rho + \xi)} \sim 2$, или $\frac{\xi}{(\xi + \rho)} \approx \frac{1}{3}$, откуда приближенно

$$\rho \ln \frac{R}{\rho} = \sqrt{\frac{E\lambda(T_1 - T_0)^2}{2F(T_1)RT_1^2}}. \quad (14)$$

До сих пор мы рассматривали случаи чисто кондуктивной теплопередачи. Продискутируем вопрос о конвекции, поскольку весьма распространено мнение, что расчеты теплоотдачи накалированными проволоками, вычисленные на основе уравнения кондуктивной теплопередачи из проволок, совершенно неправильны. Роль конвекции в грубых чертах сводится к тому, что проволока «одевается» цилиндрическим слоем ламинарно текущего газа, внутри которого идет кондуктивная теплоотдача, а на границах которого царит температура внешней среды T_0 .

Согласно опытным данным конвективная теплоотдача цилиндров (отнесенных к единице поверхности цилиндра) равна $q = a(T_1 - T_0) = = \frac{\lambda}{2\rho} A(T_1 - T_0)$, где A растет с увеличением диаметра ρ проволоки.

Величина коэффициента A зависит согласно теории теплопередачи от безразмерного параметра $B = \frac{d^3 \delta^2 g \Delta T}{\mu^2 T}$, где $d = 2\rho$, δ — плотность газа, g — ускорение силы тяжести, μ — вязкость газа, ΔT — перепад температуры $(T - T_0)$ (T — некое среднее значение температуры между T_1 и T_0). Оказывается, что при изменении B от 10^{-5} до 10^3 величина A растет от 0,45 до 2,6, т. е. всего в пять раз.

Рассчитаем значение B для газа при атмосферном давлении, полагая $d < 1$ мм, $\delta = 10^{-3}$, $\mu = 10^{-4}$, $g = 10^3$, $\frac{\Delta T}{T} \sim 1$. Получаем $B < 10^2$, т. е. для различных диаметров от 1 мм до $d = 1$ А меняется от 1,7 до 0,5 (для $r = 0,1$ $A = 0,7$).

Теперь мы можем вычислить радиус R' ламинарного слоя, где идет теплопередача, путем кондукции. Приравняв суммарный поток с единицы длины проволоки $\pi \lambda A(T_1 - T_0)$ потоку, получаемому путем решения кондукционной задачи о теплопроводности между двумя коаксиальными цилиндрами, получим

$$\pi \lambda A(T_1 - T_0) = \frac{2\pi \lambda (T_1 - T_0)}{\ln \frac{R'}{\rho}}, \quad (15)$$

откуда $\ln \frac{R'}{\rho} = \frac{2}{A}$, $A = 1,7$, $\ln \frac{R'}{\rho} = \frac{2}{1,7} \approx 1,2$ или $R' = 3,2 \rho$, что даст при $\rho = 1 \text{ мм}$ $R' = 3,2$, а при $\rho = 0,1 \text{ мм}$ и $A = 0,7$ $\ln \frac{R'}{\rho} = \frac{2}{0,7} \sim 3$ и $R' = 25 \rho = 2,5 \text{ мм}$.

Согласно формуле (14) мы видим, что при радиусе внешнего цилиндра R наличие конвекции меняет дело лишь постольку, поскольку вместо $\ln \frac{R}{\rho}$ стоит $\ln \frac{R'}{\rho}$. При $R = 3 \text{ см}$ и $\rho = 1 \text{ мм}$ $\ln \frac{R}{\rho} \approx 3$, а $\ln \frac{R'}{\rho} \approx 1,2$. При $\rho = 0,1 \text{ мм}$ $\ln \frac{R}{\rho} \approx 6$, а $\ln \frac{R'}{\rho} = 3$, т. е. с нужной нам точностью (порядка 100% в определении абсолютных значений и десятка градусов в определении температуры поджигания) можно пользоваться кондукционным решением для проволочек радиусом от 1 мм и меньше.

В заключение следует проанализировать вопрос о составе горючей смеси вблизи поджигающей проволочки близ границы поджигания. Поскольку температуры очень тонких проволочек высоки, встает вопрос о том, не будет ли проволочка окружена практически прореагировавшей смесью, как это имеет место в случае сильно катализирующих поверхностей.

Зельдович¹⁾ в своей статье дает ответ на этот вопрос. Как оказывается, процент продуктов реакции в газе вблизи поджигающей поверхности всегда невелик, так как эти продукты интенсивно диффундируют из зоны реакции ξ в холодный газ.

Соответственный подсчет приводим ниже.

Распределение числа b молекул продукта реакции в единице объема и распределение температуры между плоскостями определяются уравнениями:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + w \frac{Q}{N} = 0.$$

$$D \frac{d^2 b}{dx^2} + w = 0.$$

Заменяя переменную T переменной $\theta = c' \frac{(T - T_0)N}{Q}$ и помня, что $D = \frac{\lambda}{c'}$, переписываем первое уравнение в виде $D \frac{d^2 \theta}{dx^2} + w = 0$. Отсюда следует, что обе переменные θ и b удовлетворяют одному и тому же уравнению. Вдали от горячей пластины $T = T_0$ и $b = 0$; таким образом, при больших x (например, вблизи холодной пластины) $\theta = 0$ и $b = 0$. У поверхности горячей пластины $\frac{db}{dx} = 0$ всегда, поскольку некатализирующая поверхность не генерирует и не поглощает продукты реакции и, следовательно, поток вещества не равен нулю. Когда температура горячей пластины близка к температуре поджигания

¹⁾ В печати.

(и только в этом случае), $\left(\frac{dT}{dx}\right)_0$ на горячей пластине равно 0. Таким образом, когда мы достигаем условия поджигания, поле температур делается подобным полю концентрации, поскольку θ и b определяются одинаковыми уравнениями и одинаковыми граничными условиями.

Итак, $\theta = b$ или $\frac{c'(T-T_0)N}{Q} = b$ во всех точках между пластинами.

Если количество исходных молекул горячей смеси было a , то выгорание b будет отвечать температуре T , определенной уравнением

$$\frac{b}{a} = \frac{c'(T-T_0)N}{aQ}.$$

Величина $\frac{aQ}{N}$ есть общее количество тепла, генерируемого единицей объема газа при взрыве. Величина же $c'(T-T_0)$ есть количество тепла, нужное для разогрева единицы объема газа до температуры T . Нас интересует выгорание у самой проволоочки, т. е. величина

$$\frac{b_1}{a} = \frac{(T_1-T_0)c'N}{aQ}.$$

$\frac{c'}{a}$ есть теплоемкость одной молекулы: $\frac{c'}{a}N$ — теплоемкость грамм-молекулы, откуда

$$\frac{b_1}{a} = \frac{(T_1-T_0)C}{Q}, \text{ так как } C \approx 5, \text{ то } \frac{b_1}{a} = \frac{(T_1-T_0)5}{Q}.$$

При $T_1 = 500^\circ$ и $Q = 3 \cdot 10^4$ $\frac{b_1}{a} \approx \frac{1}{30}$, т. е. всего 3% продуктов реакции находится в смеси вблизи горячей поверхности.

$$\text{При } T_1 = 1300^\circ \text{ и } Q = 3 \cdot 10^4 \quad \frac{b_1}{a} = \frac{5 \cdot 10^3}{3 \cdot 10^4} = 0,17, \text{ т. е. } 17\%.$$

Таким образом, вплоть до весьма высоких температур процент разбавления продуктами реакции даже у самой нагретой поверхности невелик. Те же соотношения сохраняются и для случая поджигания проволочками или шариками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вант-Гоф, Очерки по химической динамике, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1936.
2. Jost, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, Berlin, Verlag Springer, 1939.
3. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, Л., 1934.
4. Тодес, Acta Physicochimica, USSR, 5, 785, 1936; Тодес и Мелентьев, 11, 153, 1939.
5. Франк-Каменецкий, Журнал физич. химии, 13, 738, 1939.
6. Загулин, Z. physik. Chem., 1, 275, 1928.
7. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 123, 2730, 1923; 125, 1841, 1924.
8. Piece, J. Am. Chem. Soc., 56, 2388, 1934.
9. Rice and Allen, J. Am. Chem. Soc., 57, 310, 1935.
10. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций, Химтеорет, Л. стр. 186, 1934.

11. Тодес, Журнал физич. химии, **4**, 78, 1933.
 12. Loc. cit., стр. 754.
 13. Аппин и Харитон, Журнал физич. химии, **8**, 866, 1936.
 14. Volmer, Z. physik. Chem., **9**, 141, 1930.
 15. Зельдович и Яковлев, ДАН, **19**, 699, 1938.
 16. Ishikawa, Z. physik. Chem., **10**, 299, 1930.
 17. Франк и Мизес, Дифференциальные уравнения математической физики, Л.—М., стр. 644, 648, 649, 1937.
 18. Рогинский, Sow. Phys., **1**, 640, 1932.
 19. Garner and others, Trans. Farad. Soc., **29**, 544, 1933, Trans. Roy. Soc., **139**, 576, 1933; J. Chem. Soc., 1393, 1939.
 20. Нейман и Егоров, Журнал физич. химии, **3**, 61, 1932.
 21. Bone, Proc. Roy. Soc., **134**, 578, 1932.
 22. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **129**, 284, 1930.
-