

Согласно экспериментальной проверке прибора при апертуре 0,02, размерах щели $0,2 \times 4$ мм, отношение сигнала к шуму 10 и 3 (соответственно при работе в режиме пирометра и спектрометра) может быть получено при яркостных температурах пламени или излучателя 1000, 1200 и 2200 К при длинах волн соответственно 2,4 и 6 мкм. Увеличение апертуры до 0,05 приводит при тех же длинах волн и размерах щели к расширению нижнего предела измерений температур до 750, 900 и 1250 К соответственно. При полном заполнении объектива монохроматора, имеющего апертуру $\sin u = 0,11$, отношение сигнала к шуму возрастает в 4 раза. Однако размеры разрешаемого по высоте участка пламени возрастут до 1 мм при диаметре образца 10 мм.

*Институт физики БССР,
Минск*

*Поступила в редакцию
16/VI 1975*

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Silverman. JOSA, 1948, 38, 664.
2. В. А. Ратмиров, Б. А. Ивоботенко. Шаговые двигатели для систем автоматического управления, М.—Л., Госэнергоиздат, 1962.
3. Л. П. Бахир, Г. И. Левашенко. ЖПС, 1970, XII, 1.
4. Л. П. Бахир. ЖПС, 1965, II, 2.

О РЕЖИМАХ ПРОТЕКАНИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИИ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ФОТОИНИЦИИРОВАНИИ

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

Для многих реакций, инициируемых импульсным облучением, как было показано Норришем с сотрудниками (см., например, [1]), характерно наличие критических явлений: в зависимости от начальных условий — энергии инициирования, температуры, концентраций реагентов, полного давления смеси — реакция либо протекает во взрывном режиме, характеризующемся практически полным превращением реагентов, либо останавливается на достаточно малых глубинах превращения реагентов. При этом переход от одного режима к другому происходит при малом изменении начальных условий. В последнее время критические явления были обнаружены еще для целого ряда фотоиницируемых реакций (см., например, [2]). Попытка количественного описания критических явлений, а также кинетического поведения смеси $D_2 + F_2$ при импульсном фотоинициировании была проведена в [3] на базе представлений о тепловом ускорении реакции, которые, как известно, лежат в основе теории теплового взрыва Н. Н. Семенова [4] и других критических явлений в химической кинетике [5].

Цель настоящей работы — общее рассмотрение критических условий взрыва при импульсном фотоинициировании цепных реакций. Рассматривается также влияние саморазогрева на кинетику процесса.

Математическая постановка задачи

При рассмотрении режимов протекания фотоиницируемой цепной реакции сделаем два основных допущения. Во-первых, будем пренебрегать процессами массо- и теплопереноса, в частности теплоотводом,

т. е. будем рассматривать протекание реакции в адиабатических условиях при отсутствии градиентов температуры и концентраций активных частиц. Ниже будут даны условия, включающие характеристики реакции, фотоимпульса и теплоотвода, при которых результаты, полученные в пренебрежении теплоотводом, справедливы. Во-вторых, будем рассматривать кинетику реакции, идущей через один активный центр (одноцентровое приближение). Кинетика реакции, идущей через несколько активных центров, часто может быть формально сведена к кинетике, принятой нами. Эта возможность связана с различной активностью центров, что позволяет применить метод частично-стационарных концентраций и выразить концентрации всех активных центров через концентрацию одного из них.

Будем считать, что зарождение активных центров осуществляется однородным по объему фотоиницированием (оптически тонкий слой реакционной смеси). Далее будем пренебрегать термическим зарождением, поскольку практически концентрация активных центров, полученных в течение фотоимпульса, много больше термически равновесной.

Дифференциальное уравнение для концентрации активных частиц записывается следующим образом:

$$dn/dt = (dn/dt)_\phi - v_{обр}n + v_p n, \quad (1)$$

где $(dn/dt)_\phi$ — скорость образования активных центров в процессе фотодиссоциации; $v_{обр}$, v_p — частоты процессов обрыва и разветвления цепи.

Уравнение теплового баланса имеет вид.

$$c[M]dT/dt = (dQ/dt)_{хим} + (dQ/dt)_\phi, \quad (2)$$

где c — теплоемкость смеси; $[M]$ — полная концентрация молекул; $(dQ/dt)_{хим}$ — скорость выделения тепла в результате химической реакции; $(dQ/dt)_\phi$ — скорость нагрева смеси в результате поглощения энергии светового импульса.

Конкретизируем вид членов в уравнениях (1) и (2). Из процессов объемного обрыва цепи наиболее часто встречаются тримолекулярные

процессы типа $n + I + M \xrightarrow{k_{обр}} nI + M$, в которых образуется малоактивная частица nI . (Здесь I — концентрация ингибитора.) При этом $v_{обр} = k_{обр} [I] [M]$. Температурную зависимость константы скорости обрыва возьмем в виде $k_{обр} = k_{обр}^0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^m$, где T_0 — начальная температура,

а $k_{обр}^0 = k_{обр}(T = T_0)$. Частоту разветвления запишем в виде $v_p = k_p [P]$, где $[P]$ — концентрация компонента смеси, на котором происходит разветвление цепи. $(dQ/dt)_{хим} = qk_{пр}n[R]$, где q — тепловой эффект реакции на моль реагента $[R]$; $k_{пр}$ — константа скорости процесса продолжения цепи, растущая с повышением температуры по аррениусовскому закону с энергией активации $E_{пр}$. Поскольку рассмотрение ведется для цепных реакций, разумно считать, что концентрация активных центров, образовавшихся в ходе реакции под действием фотоимпульса, мала по сравнению с концентрациями реагентов (наибольший практический интерес представляют случаи, когда число молекул продукта, образующихся на каждый активный центр, зарожденный под действием фотоимпульса, достаточно велико). В связи с этим можно пренебречь расходом реагента при фотодиссоциации (если зарождение цепи происходит при фотодиссоциации реагента), а также расходом ингибитора в процессе обрыва цепи (считая $[I] \gg n$).

При анализе системы (1) и (2) не учитывается расход реагентов в ходе химической реакции. Условия, при которых последнее допущение справедливо, а также некоторые результаты с учетом выгорания реагентов будут даны ниже.

Введем следующие безразмерные переменные и параметры:

$$\theta = \frac{E_{\text{пр}}}{RT_0^2}(T - T_0) \text{ — безразмерная температура смеси; } \xi = n/\kappa\alpha[X] \text{ — при-}$$

веденная концентрация активных центров (α — степень фотодиссоциации компонента X в течение всего фотоимпульса, X — либо реагент, либо фотодиссоциирующая добавка, κ — число активных центров, образующихся в элементарном акте фотодиссоциации X , тогда $\kappa\alpha[X]$ — полная концентрация центров, образующихся за время фотоимпульса;

$$\xi_{\Phi} = \frac{1}{\kappa\alpha[X]} \cdot \int_0^t \left(\frac{dn}{dt} \right)_{\Phi} \cdot dt \text{ — концентрация активных центров, образо-}$$

$$\text{вавшихся к моменту времени } t \text{ при фотодиссоциации; } \theta_{\Phi} = \frac{E_{\text{пр}}}{RT_0^2 c [M]} \cdot$$

$$\cdot \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\Phi} \cdot dt \text{ — разогрев смеси в результате поглощения энергии фотоим-}$$

$$\text{пульса; } \beta = \frac{RT_0}{E_{\text{пр}}};$$

$$\gamma - 1 = \frac{E_{\text{г.р.}} [R]}{RT_0^2 c [M]} \text{ — максимальная адиабатическая температура, соответ-}$$

$$\text{ствующая полному сгоранию реагента; } \nu = \frac{k_{\text{пр}}^0 [R]}{k_{\text{обр}}^0 [I][M] - k_p [P]} \text{ — длина це-}$$

$$\text{пи при } T = T_0 (k_{\text{пр}}^0 = k_{\text{пр}}(T = T_0), k_{\text{обр}}^0 = k_{\text{обр}}(T = T_0), k_p^0 = k_p(T = T_0));$$

$\Delta = \kappa\alpha\nu\gamma^{-1}[X]/[R]$; $\mu = E_p/E_{\text{пр}}$ ($E_{\text{пр}}$, E_p — энергии активации процессов продолжения и разветвления цепи соответственно).

Время удобно выражать в масштабе характеристического времени фотоимпульса. Пусть интенсивность фотоимпульса $i = i_0 f(t)$, где i_0 — максимальная амплитуда импульса. Определим в качестве характе-

ристического времени импульса величину $t_{\Phi} = \int_0^{\infty} f(t) dt$ и введем вели-

чины $\tau = t/t_{\Phi}$, $\delta^{-1} = (k_{\text{обр}}^0 [I][M] \cdot t_{\Phi})^{-1}$, $\varphi^{-1} = (k_p^0 [P] \cdot t_{\Phi})^{-1}$ (δ^{-1} , φ^{-1} —

характеристические времена процессов обрыва и разветвления цепи в единицах t_{Φ}), $\psi(\theta) = e^{-\theta/1+\beta\theta} (1/(1+\beta\theta)^m - \varphi/\delta \cdot e^{\mu\theta/1+\beta\theta})$, $\varphi(0) = \psi_0 = 1 - (\psi/\delta)$. Уравнение $\varphi(\theta_b) = 0$ описывает положение области цепного самовоспламенения, θ_b — температура самовоспламенения, а условие нахождения системы вне области воспламенения состоит в том, что $\psi(\theta) > 0$.

В приведенных обозначениях система уравнений (1), (2) примет вид

$$d(\xi_{\Phi} - \xi)/d\tau = \delta e^{\theta/1+\beta\theta} \psi(\theta) \cdot \xi, \quad (3)$$

$$d(\theta - \theta_{\Phi})/d\tau = \delta \Delta e^{\theta/1+\beta\theta} \psi_0 \xi, \quad (4)$$

$$\theta(0) = \xi(0) = 0. \quad (5)$$

Из (3) и (4) следует, что параметр Δ , по существу, представляет собой разогрев, который достигался бы в системе в результате протекания фотоиницированной реакции, если бы константы скоростей всех процессов не зависели от температуры. Уравнения (3) и (4) с начальными условиями (5) представляют математическую формулировку поставленной задачи.

Критическое условие

Решения системы уравнений (3), (4) в зависимости от входящих в нее параметров можно разбить на два класса: 1) с ограниченным во времени возрастанием $\theta(\tau)$; 2) с неограниченным возрастанием $\theta(\tau)$. Эти классы решений, по существу, соответствуют невзрывному и взрывному режимам протекания реакции. Определим в качестве критического условия, связывающее параметры системы, при котором происходит переход решения из одного класса в другой. Если рассматривать решения только первого класса, то очевидно, что условие достижения границы этого класса будет совпадать с критическим.

Для решений, принадлежащих первому классу, при $\tau \rightarrow \infty$ $\theta \rightarrow \theta_\infty$ и, следовательно (из (4)), $\xi \rightarrow 0$.

Рассмотрим случай $\theta_\infty = 0$, т. е. разогрев происходит только в результате протекания химической реакции. Умножая (3) и (4) соответственно на $\Delta\psi_0$ и ψ , вычитая (4) из (3) и интегрируя, получим

$$\Delta(\xi_\phi - \xi) = \psi_0^{-1} \int_0^\theta \psi(\theta) d\theta. \quad (6)$$

Для подкритических решений, учитывая, что $\xi_\phi \rightarrow 1$ при $\tau \rightarrow \infty$, из (6) получим

$$\Delta = \psi_0^{-1} \int_0^{\theta_\infty} \psi(\theta) d\theta. \quad (7)$$

Поскольку правая часть (7) имеет максимум при $\theta_\infty = \theta_b$ (так как $\psi(\theta) > 0$ при $\theta < \theta_b$ и $\psi(\theta) < 0$ при $\theta > \theta_b$), то максимальным значением Δ для подкритического класса решений будет

$$\Delta_{кр} = \psi_0^{-1} \int_0^{\theta_b} \psi(\theta) d\theta. \quad (8)$$

При $\Delta > \Delta_{кр}$ имеет место взрывной режим, при $\Delta = \kappa\alpha\nu\gamma^{-1}[X]/[R] = \Delta_{кр}$ система в результате протекания фотоиницированной реакции достигает границы области самовоспламенения.

Критическое условие связывает характеристики фотоимпульса (α), реакций (ν) и теплофизические характеристики смеси (γ). В рассмотренном случае ($\theta_\infty = 0$) не важна форма фотоимпульса, а лишь его полная энергия. Соотношение (8) приобретает в случае $\beta\theta_b \ll 1$ следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta_{кр} &= \\ &= \begin{cases} \left[1 - \frac{\mu(\varphi/\delta)^{1/\mu} - (\varphi/\delta)}{\mu - 1} \right] \left(1 - \frac{\varphi}{\delta} \right)^{-1} = \left[1 - \frac{\mu e^{-\theta_b} - e^{-\mu\theta_b}}{\mu - 1} \right] \left(1 - \frac{\varphi}{\delta} \right)^{-1}, & \mu \neq 1 \\ \left[1 - \frac{\varphi}{\delta} \left(1 + \ln \frac{\delta}{\varphi} \right) \right] \left(1 - \frac{\varphi}{\delta} \right)^{-1} = [1 - e^{-\theta_b} (1 + \theta_b)] \left(1 - \frac{\varphi}{\delta} \right)^{-1}, & \mu = 1 \end{cases} \\ &\theta_b = \mu^{-1} \ln(\delta/\varphi). \end{aligned}$$

До сих пор не учитывалось выгорание реагентов, при этом получено два режима протекания реакции. Реально θ всегда ограничена ($\theta \leq \gamma^{-1}$), однако тем не менее при $\theta_b \ll \gamma^{-1}$ полученное выше критическое условие сохраняет свой физический смысл. Оно с малой относи-

тельной ошибкой порядка глубины превращения реагента по достижении $\lambda = \gamma\theta_b \ll 1$ (глубина превращения λ в адиабатических условиях равна отношению достигаемого разогрева θ к максимально возможному γ^{-1} при полном превращении реагента) соответствует условию перехода реакции из режима с остановкой реакции при $\theta < \theta_b$ в режим с достижением максимального разогрева $\theta = \gamma^{-1}$. Поэтому целесообразно ввести в реальном случае в качестве критического условие скачкообразного перехода на диаграмме (θ_∞, Δ) или на диаграмме (λ_∞, Δ) . Последняя несколько более удобна, поскольку λ_∞ есть не что иное, как безразмерный разогрев θ_∞ , нормированный на единицу.

Если неравенство $\theta_b \ll \gamma^{-1}$ не выполнено, то при анализе системы (3) и (4) требуется учет превращения реагентов. Рассмотрим крайний случай, когда формально $\theta_b = \infty$. Этот случай соответствует цепной неразветвленной реакции ($\varphi = 0$). Действительно, при $\varphi = 0$ $\psi(\theta) = e^{-\theta/1+\beta\theta} (1+\beta\theta)^{-m}$ и обращается в нуль при $\theta = \infty$ ($m \neq 0$). Будем считать для простоты $\Delta \sim [R]$, т. е. зарождение активных центров происходит при фотодиссоциации добавки). Учет выгорания здесь сводится к замене в уравнении (4) Δ на $\Delta(1-\lambda)$, что является следствием замены постоянной концентрации $[R]$, равной начальной, на переменную $[R](1-\lambda)$. Тогда из (3) и (4) можно получить аналогично выводу (7) уравнение

$$\Delta = \gamma^{-1} \int_0^{\lambda_\infty} e^{-\frac{\gamma^{-1}\lambda}{1+\beta\gamma^{-1}\lambda}} (1+\beta\gamma^{-1}\lambda)^{-m} (1-\lambda)^{-1} d\lambda, \quad (9)$$

которое дает зависимость глубины превращения реагентов от параметра Δ : $\lambda_\infty = \lambda_\infty(\Delta)$.

В отличие от рассмотренного выше случая λ_∞ есть непрерывная функция Δ и, следовательно, поведение системы, строго говоря, нельзя назвать критическим. Тем не менее в пределе при $\gamma \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow 0$ эта зависимость приобретает вид «ступеньки»: $\lambda = 0$ при $\Delta < 1$ и $\lambda = 1$ при $\Delta > 1$, как и в рассмотренном выше случае. $\Delta = 1$ можно считать критическим условием взрыва — при малом изменении параметра Δ вблизи $\Delta = 1$ глубина превращения меняется от 0 до 1. Реально для конечных β и γ «ступенька» сглаживается, однако если β и γ достаточно малы, то область существенного изменения λ_∞ от малых значений практически до $\lambda_\infty = 1$ будет достаточно узкой (по параметру Δ), и в этом смысле

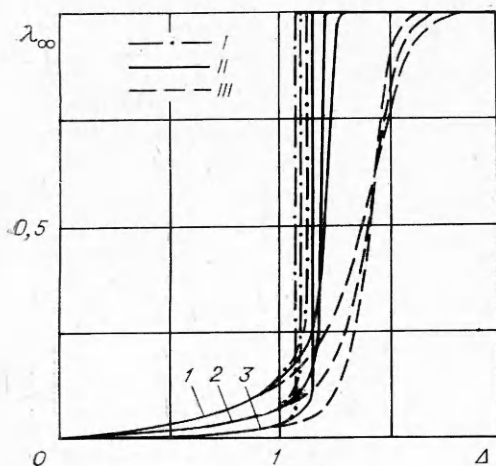


Рис. 1. Зависимость конечной глубины превращения от Δ .

1 — $\gamma = 0,05$; 2 — $\gamma = 0,025$; 3 — $\gamma = 0,01$.

можно говорить о критичности поведения системы. Для примера на рис. 1 приведена зависимость глубины превращения λ_∞ от параметра Δ для $m = 1$ при различных значениях β, γ . Видно: 1) для $\beta = 0,05; 0,1$ (рис. 1, I, II) λ_∞ изменяется практически скачкообразно от достаточно малых глубин ($\lambda \sim 0,1$) до $\lambda \approx 1$; 2) для $\beta = 0,2$ (рис. 1, III) область существенного изменения λ_∞ ($\lambda = 0,1 \div 0,9$) расширяется; 3) учет выгорания приводит к тому, что существенное изменение λ_∞ происходит при значениях Δ , несколько больших 1, причем отличие от 1 уменьшается с уменьшением γ и β .

В общем случае ($\theta_\phi \neq 0$) из системы уравнений (3), (4) вместо (8) аналогичным образом получаем выражение

$$\Delta_{кр} = \psi_0^{-1} \left[\int_0^{\theta_b} \psi(\theta) d\theta - \int_0^\infty \frac{d\theta_\phi}{d\tau} \psi[\theta(\tau)] d\tau \right], \quad (10)$$

где $\theta(\tau)$ — предельное подкритическое решение системы (3), (4) ($\theta(\tau) \rightarrow \theta_b$ при $\tau \rightarrow \infty$). Поскольку функции $\theta_\phi(\tau)$, $\psi[\theta(\tau)]$ зависят от формы фотоимпульса, то критическое условие (10) в отличие от рассмотренных случаев зависит от формы фотоимпульса и в общем виде не может быть найдено аналитически. Однако так как $\psi[\theta(\tau)] < 1 - \frac{e^{-\mu\theta_b/(1+\beta\theta_b)}}{(1+\beta\theta_b)^m}$, то $\Delta_{кр}$ заключено в интервале

$$\psi_0^{-1} \int_0^{\theta_b} \psi(\theta) d\theta > \Delta_{кр} > \psi_0^{-1} \left[\int_0^{\theta_b} \psi(\theta) d\theta - (\theta_\phi)_\infty \left(1 - \frac{e^{-\mu\theta_b/(1+\beta\theta_b)}}{(1+\beta\theta_b)^m} \right) \right],$$

где $(\theta_\phi)_\infty$ — полный разогрев в результате поглощения энергии фотоимпульса $(\theta_\phi)_\infty = \int_0^\infty \frac{d\theta_\phi}{d\tau} d\tau$. Для частного случая, когда в течение характеристического времени τ^* перехода поглощенной световой энергии в тепловую, вклад в разогрев смеси, обусловленный реакцией, мал (т. е. $\theta(\tau) \approx \theta_\phi(\tau)$ при $\tau \leq \tau^*$), из (10) следует

$$\Delta_{кр} = \int_{(\theta_\phi)_\infty}^{\theta_b} \psi(\theta) d\theta.$$

Можно показать, что требуемое условие выполняется при $\delta\tau^* \ll 1$. Если скорость выделения поглощенной энергии пропорциональна интенсивности фотоимпульса («следит» за фотоимпульсом), то $\tau^* = 1$; в противном случае $\tau^* > 1$. Следовательно, неравенство $\delta\tau^* \ll 1$ может быть выполнено для короткого фотоимпульса (по сравнению с временем обрыва).

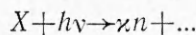
Кинетика фотоиницируемой реакции

Система уравнений (3), (4) позволяет дать зависимость температуры θ и, следовательно, расхода реагентов во времени при малых глубинах превращения ($\theta \ll \gamma^{-1}$). Рассмотрим кинетику цепной неразветвленной реакции ($\varphi = 0$), считая, что нагрев смеси происходит только в результате реакции ($\theta_\phi = 0$). В этом случае система полностью описывается параметрами Δ и δ . Если ограничиться температурами $\theta \ll \beta^{-1}$, то из (3), (4) можно получить решение:

$$\theta(\tau) = -\ln \left\{ 1 - \Delta \left(\xi_\phi - e^{-\delta\tau} \int_0^\tau \frac{d\xi_\phi}{\tau d} e^{\delta\tau} d\tau \right) \right\}. \quad (11)$$

Рассмотрим протекание реакции: 1) в режиме отсутствия взрыва ($\Delta < \Delta_{кр}$); 2) во взрывном режиме ($\Delta > \Delta_{кр}$). При этом форму фотоимпульса будем брать в обычно используемом виде $i = i_0^s(t) \sim t^s e^{-at}$, где $s = 0 \div 3$. При замене $t \rightarrow \tau = t/t_\phi = t \left(\int_0^\infty f(t) dt \right)^{-1}$ функция $f(t)$ перехо-

дит в $F(\tau)$, причем $\int_0^{\infty} F(\tau) d\tau = 1$ и $\max F(\tau) = 1$. Используя эти условия нормировки, получаем $F(\tau) = \frac{1}{s!} \tau_0^{-1} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^s \exp(-\tau/\tau_0)$, где $\tau_0 = s^s/s! e^s$, $\tau = t/t_\phi$, $t_\phi = \omega^{-1}s! (e/s)^s$. Будем считать, что зарождение активных центров s происходит в процессе фотодиссоциации:



Для малой степени фотодиссоциации ($\chi\alpha \ll 1$) $d\xi_\phi/d\tau = F(\tau)$; при большом значении α (в случае фотодиссоциации добавки) для $d\xi_\phi/d\tau$ получается более сложное выражение

$$\frac{d\xi_\phi}{d\tau} = -\frac{\ln(1-\alpha)}{\alpha} F(\tau) \exp\left[\int_0^\tau F(\tau) d\tau \cdot \ln(1-\alpha)\right]. \quad (12)$$

Ниже при выводе формул полагалось $d\xi_\phi/d\tau = F(\tau)$, однако эти формулы справедливы и для второго случая, если вместо $F(\tau)$ подставить (12).

1) $\Delta < \Delta_{кр}$. Из (11) следует, что если $\tau \rightarrow \infty$, то $\theta \rightarrow \theta_\infty = -\ln(1-\Delta)$. При $\Delta \ll 1$

$$\theta(\tau) = \Delta \left(\int_0^\tau F d\tau - e^{-\delta\tau} \int_0^\tau e^{\delta\tau} F d\tau \right), \quad (13)$$

причем $\theta_\infty = \Delta$, т. е. $\theta_\infty \ll 1$. Таким образом, (13) описывает кинетику фотоиницируемой цепной реакции в квазиизотермических условиях.

1а) $\Delta \ll 1$, $\delta \ll 1$, т. е. характеристическое время обрыва цепи много больше характеристического времени фотоимпульса ($\tau = 1$).

Поскольку время, в течение которого $F(\tau)$ убывает практически до нуля, близко к характеристическому времени фотоимпульса, то по истечении времени τ , равного нескольким единицам,

$$\int_0^\tau e^{\delta\tau} F d\tau \simeq \int_0^\tau F d\tau \simeq 1$$

и

$$\theta = \Delta(1 - e^{-\delta\tau}). \quad (14)$$

1б) $\Delta \ll 1$, $\delta\tau_0 \gg 1$, т. е. характеристическое время обрыва цепи много меньше времени, за которое происходит существенное изменение амплитуды фотоимпульса. Можно показать, что для времен $\tau \gg (s+1)/\delta$

справедливо $\int_0^\tau F d\tau \gg e^{-\delta\tau} \int_0^\tau e^{\delta\tau} F d\tau$ и

$$\theta \simeq \Delta \int_0^\tau F d\tau. \quad (15)$$

Из (15) следует, что $d\theta/d\tau = \Delta F(\tau)$ (для $\tau \gg (s+1)/\delta$, т. е. скорость реакции «следит» за фотоимпульсом).

Начальные участки кинетических кривых в обоих случаях до времен, когда процесс обрыва не «проявил» себя ($\tau \ll 1/\delta$), описываются

формулой $\theta = \delta\Delta \int_0^\tau \left(\int_0^\zeta F d\tau \right) d\zeta$, которая получается из (13), если проинтегрировать второй член в скобках по частям и положить $e^{-\delta\tau} \simeq e^{\delta\tau} \simeq 1$.

2) $\Delta > \Delta_{кр}$. Протекание реакции во взрывном режиме будем характеризовать временем τ_u достижения определенной температуры θ_u ($\theta_u \ll \gamma^{-1}, \beta^{-1}$). Связь τ_u с δ , Δ , θ_u может быть получена из (11):

$$\delta \Delta e^{-\delta \tau_u} \int_0^{\tau_u} e^{\delta \zeta} \left(\int_0^{\zeta} F d\tau \right) d\zeta = 1 - e^{-\theta_u}. \quad (16)$$

Численные оценки показали, что при $\Delta \geq 2$ τ_u практически не зависит от выбора уровня отсчета разогрева θ_u , если последний удовлетворяет условию $e^{-\theta_u} \ll 1$, причем относительное изменение τ_u не превышает величину $e^{-\theta_u}$, т. е. много меньше 1.

Таким образом, при $\Delta \geq 2$ τ_u имеет смысл периода индукции, поскольку резкое возрастание температуры от сравнительно малых значений θ (например, $\theta=2$) до больших происходит за время, много меньшее τ_u . Для периода индукции из (16) имеем

$$\delta \Delta e^{-\delta \tau_u} \int_0^{\tau_u} e^{\delta \zeta} \left(\int_0^{\zeta} F d\tau \right) d\zeta = 1.$$

Это выражение упрощается при $\delta \gg \Delta$ (достаточно малое характеристическое время обрыва):

$$\Delta \int_0^{\tau_u} F d\tau = 1.$$

Остановимся на особенностях, которые вносит разветвление в кинетику цепной реакции. Кинетика цепной разветвленной реакции (при $\theta_\phi=0$) описывается параметрами Δ , δ , ϕ . Подставляя (6) в (4), получим

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \delta \Delta e^{\frac{\theta}{1+\beta\theta}} \cdot \Psi_0 \left(\int_0^{\tau} F d\tau - \frac{1}{\Psi_0 \Delta} \int_0^{\theta} \psi d\theta \right). \quad (17)$$

Рассмотрим для простоты случай мгновенного инициирования, когда во время фотоимпульса смесь не разогревается. Особенности, присущие разветвленной реакции, проявляются в наиболее чистом виде, поскольку исключаются второстепенные зависимости, возникающие из-за влияния формы фотоимпульса на кинетику реакции. Для мгновенного фотоимпульса $\int_0^{\tau} F d\tau \rightarrow 1$ и из (17) для разогревов $\theta \ll \beta^{-1}$ получим

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \delta \Delta e^{\theta} \Psi_0 \left(1 - \frac{1}{\Psi_0 \Delta} \int_0^{\theta} \psi d\theta \right). \quad (18)$$

Решение уравнения сводится к отысканию интеграла от известных функций. Аналитические решения (18), получающиеся в некоторых частных случаях, громоздки. Поэтому остановимся на общих свойствах $\theta(\tau)$, не решая (18). Исследуя знак $d^2\theta/d\tau^2$, находим, что при $\Delta \geq 1$ величина $d\theta/d\tau$ растет во времени (отметим, что с ростом Δ , как это следует из (18), роль процесса разветвления падает). При $\Delta < \Delta_{кр}$ скорость реакции падает во времени до 0, а при $\Delta_{кр} < \Delta < 1$ имеется точка перегиба $\theta_{пер}$, определяемая равенством

$$\Delta = \Psi_0^{-1} \left[\int_0^{\theta_{пер}} \psi d\theta + \psi(\theta_{пер}) \right] = \left[1 - \frac{\Phi}{\delta(\mu-1)} (\mu e^{(\mu-1)\theta_{пер}} - 1) \right] \left(1 - \frac{\Phi}{\delta} \right)^{-1}.$$

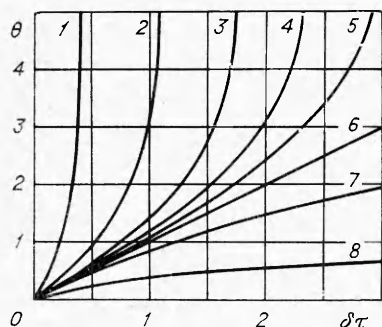


Рис. 2. Зависимость безразмерной температуры от $\delta\tau$ для неразветвленной реакции при следующих значениях Δ :
 1—3; 2—1,5; 3—1,2; 4—1,1; 5—1,05;
 6—1= $\Delta_{кр}$; 7—0,9; 8—0,5.

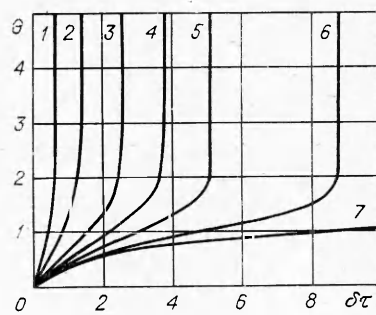


Рис. 3. Зависимость безразмерной температуры для разветвленной реакции от $\delta\tau$ при $\varphi/\delta=0,1$, $\mu=2$ и следующих значениях Δ :
 1—1,9; 2—1,11; 3—0,78; 4—0,67; 5—0,61; 6—0,56; 7—0,52= $\Delta_{кр}$.

В этом случае скорость реакции вначале падает, а затем возрастает. Если нет разветвления, последний класс решений отсутствует.

На рис. 2, 3 приведены кинетические зависимости $\theta(\tau)$ при различных значениях параметра Δ для цепных неразветвленной и разветвленной реакций. В обоих случаях расчет сделан без учета выгорания реагента по формуле (18), соответствующей «мгновенному» иницированию реакции. Видно, что кинетический характер кривых резко меняется при небольших изменениях величин Δ около критического значения. Разветвленная реакция для $\Delta > \Delta_{кр}$ характеризуется наличием резко выраженного периода индукции; для неразветвленной реакции кинетические кривые вблизи критического условия более плавные. Однако по мере роста Δ различия кинетических кривых для разветвленной и неразветвленной реакций сглаживаются.

Влияние теплоотвода на критические условия

Выше предполагалось, что реакция протекает в адиабатических условиях, и в этом предположении было получено критическое условие взрыва $\Delta = \Delta_{кр} = \Delta_{кр}^{ад}$. Однако для значений $\Delta \rightarrow \Delta_{кр}^{ад}$ ($\Delta > \Delta_{кр}^{ад}$) период индукции $\tau_u \rightarrow \infty$ и, следовательно, система уравнений (3), (4) должна быть дополнена членом, учитывающим теплоотвод. При учете теплоотвода для некоторых $\Delta > \Delta_{кр}^{ад}$ должны существовать решения (3), (4), не приводящие к взрыву. Фактически это означает, что истинное значение $\Delta_{кр} > \Delta_{кр}^{ад}$. Тем не менее, если область значений Δ , для которых период индукции сравним или превышает характерное время теплоотвода, достаточно узка, то полученные ранее значения $\Delta_{кр}^{ад}$ должны мало отличаться от истинных. Оценим период индукции для Δ вблизи $\Delta_{кр}^{ад}$, считая $\theta_\phi = 0$ и $\beta, \gamma \ll 1$. При оценке не будем учитывать выгорания реагентов, поскольку при условиях $\beta, \gamma \ll 1$ скорость реакции гораздо сильнее зависит от температуры, чем от концентраций. (Численные оценки, проведенные с учетом выгорания, отличаются от полученных ниже множителем, не сильно превышающим единицу.)

Пусть τ^* — время, через которое амплитуда фотоимпульса падает практически до нуля (очевидно, что τ^* равно нескольким единицам).

Тогда для $\tau \geq \tau^* \int_0^{\tau} F d\tau \simeq 1$ и из (17) получаем

$$\tau_u = \tau^* + \frac{1}{\delta\psi_0} \int_{\theta(\tau^*)}^{\theta_u} \frac{e^{-\frac{\theta}{1+\beta\theta}} d\theta}{\Delta - \psi_0^{-1} \int_0^{\theta} \psi d\theta}. \quad (19)$$

Здесь $\theta_u < \gamma^{-1}$ — достаточно высокий разогрев, точное значение которого мало влияет на результат. Учитывая, что $\Delta - \psi_0^{-1} \int_0^{\theta} \psi d\theta$ имеет минимальное значение, равное $\Delta - \Delta_{кр}^{ад}$, из (19) получим

$$\tau_u < \tau^* + \frac{1}{\delta\psi_0 (\Delta - \Delta_{кр}^{ад})} \int_0^{\theta_u} e^{-\frac{\theta}{1+\beta\theta}} d\theta.$$

При $\beta \ll 1$ $\int_0^{\theta_u} e^{-\frac{\theta}{1+\beta\theta}} d\theta \sim 1$.

Пренебрежение теплоотводом будет оправдано, если

$$\frac{t_r}{t_\phi} \gg \tau^* + \frac{1}{\delta\psi_0 (\Delta - \Delta_{кр}^{ад})}, \quad \text{т. е. когда } \tau_r \gg \tau^* \text{ (или } t_r \gg t^*) \text{ и}$$

$$\frac{\Delta - \Delta_{кр}^{ад}}{\Delta_{кр}^{ад}} \gg \frac{1}{\delta\tau_r \Delta_{кр}^{ад} \psi_0} = \frac{t_{обр}}{\Delta_{кр}^{ад} t_\tau \psi_0}. \quad (20)$$

Рассмотрим на примере, как выполняются полученные неравенства в реальном случае. В реакторе радиусом ~ 1 см при давлении смеси ~ 1 ат характеристическое время теплоотвода $t_r \sim 1$ с, тогда как характеристическое время фотоимпульса для импульсной газоразрядной лампы не превышает 1 мс (обычно ~ 10 мкс). Таким образом, поскольку $t^* \sim t_\phi$, первое неравенство практически всегда может быть выполнено. Так как реально $\varphi/\delta \ll 1$, то $\Delta_{кр}^{ад} \approx 1$. Тогда из второго неравенства (20) следует, что условия протекания реакции будут адиабатическими, если Δ превысит $\Delta_{кр}^{ад}$ примерно на 10% при $t_r \sim 10^2$ и на 1%, если $t_r/t_{обр} \sim 10^3$, т. е. при характеристических временах обрыва 10 и ~ 1 мс соответственно.

* * *

Проведенное на основе достаточно общей термокинетической схемы рассмотрение инициированной импульсом света цепной реакции приводит к возникновению критического условия $\Delta = \Delta_{кр}$, которое определяется начальными условиями системы.

В случае разветвленной реакции при выполнении условия $\theta_b \ll \gamma^{-1}$ критическое условие разделяет два режима протекания реакции: с малой глубиной превращения реагентов и с полным (или практически полным) превращением реагентов.

В случае неразветвленной реакции (а также разветвленной, если условие $\theta_b \ll \gamma^{-1}$ не выполнено) эти режимы разделяются переходной областью, «ширина» которой тем меньше, чем меньше значения γ и β . Если $\gamma \ll 1$, $\beta \ll 1$, то поведение системы в зависимости от параметра Δ имеет характер критического явления. Отметим, что условия $\gamma \ll 1$, $\beta \ll 1$ (т. е. достаточно высокие экзотермичность и температурная чувствительность реакции) для существования критических явлений в химиче-

ской кинетике. Существенный момент при рассмотрении — адиабатичность протекания реакции, что в конечном итоге приводит к требованию, чтобы характеристические времена фотоимпульса и процесса обрыва цепи были короче характеристического времени теплоотвода τ_t , т. е.

$$\tau_t \gg 1, \quad \tau_t \gg \delta^{-1}.$$

Существование критического условия обусловлено конкуренцией теплового ускорения реакции и замедления ее вследствие гибели активных центров. Представление о масштабе влияния теплового ускорения дают следующие оценки.

Глубина превращения реагентов без учета теплового ускорения реакции при $\Delta = \Delta_{кр}$ составляет $\lambda = \gamma \Delta_{кр} \sim \gamma \ll 1$. В то же время при учете теплового ускорения практически $\lambda = 1$ (если, например, $\gamma^{-1} = 20 \div 100$ λ увеличивается в $20 \div 100$ раз).

Кинетическое поведение рассмотренной достаточно общей модельной системы полностью описывается параметрами Δ , δ , φ . Следовательно, экспериментально исследуя структуру этих параметров (зависимость от концентраций компонентов смеси, давления, энергии иницирования и т. д.), в принципе можно установить механизм химической реакции в широком температурном интервале как в квазиизотермических, так и во взрывных условиях. Если же механизм реакции известен, то развитые представления могут быть применены к определению констант скоростей процессов продолжения, обрыва и разветвления цепи, поскольку они входят в параметры Δ , δ , φ . Для этой цели можно пользоваться формулами (11)–(18). Такой подход был использован [3, 6] для исследования процессов обрыва цепи в фотоиницируемой реакции $F_2 + D_2 (H_2)$, ингибированной O_2 .

Протекание химической реакции в результате импульсного фотоиницирования в условиях прогрессивного самоускорения, обусловленного накоплением в системе тепла (или активных центров), представляется оправданным назвать фототепловым взрывом.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
5/VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Г. В. Норриш.— В сб.: Химическая кинетика и цепные реакции. М., «Наука», 1966.
2. Тезисы докладов на 2-м Всесоюзном совещании по фотохимии. Сухуми, 1—4 окт. 1974 г. М., 1974.
3. Г. К. Васильев, В. В. Вижини и др. ХВЭ, 1975, 9, 2, 154.
4. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
6. Г. К. Васильев, Е. Ф. Макаров, Ю. А. Чернышев. Кинетика и катализ, 1975, 16, 2, 320.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ НЕРАВНОВЕСНОГО РЕЖИМА ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

И. С. Заслонко, С. М. Когарко, Е. В. Мозжухин, Ю. К. Мукосеев

Одна из основных особенностей процессов, протекающих с автоускорением за счет внутренней энергии системы,— наличие критических условий. Подробно исследованы критические условия для цепных