

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Ильинский.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967.
2. В. Brown, F. P. McCarty. 8-th Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1962.
3. Кроув, Уиллогби. РТК, 1966, 9; РТК, 1967, 7.
4. Дженкис, Хогланд. Вопросы ракетной техники. Т. 2, М., «Мир», 1970.
5. Л. Е. Стернин. Основы газодинамики двухфазовых течений в соплах. М., «Машиностроение», 1974.
6. Ченг, Коэн. РТК, 1965, 2, 84.
7. М. Н. Чесноков, Л. В. Горева.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 6. Киев, изд. Киевского ун-та, 1972, с. 78.
8. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик и др. ФГВ, 1974, 10, 4; 1974, 10, 5.
9. Т. Бржустовский, И. Глассмен.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 91.
10. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 3.
11. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3.
12. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972, с. 175.
13. C. K. Law. Combustion Science and Technology, 1973, 7, 197.
14. М. А. Гуревич, Е. С. Озеров, Л. С. Рыбина. ФГВ, 1974, 10, 3.
15. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I и II. М., Изд-во АН СССР, 1962.
16. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2.
17. Я. И. Френкель. Кинетическая теория жидкости. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1945.
18. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ПМТФ, 1974, 4.
19. Г. Маркштейн.— В сб.: Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 192.
20. Р. Ф. Стрикленд-Констэбл. Кинетика и механизм кристаллизации. Л., «Недра», 1971, с. 142.
21. В. П. Елютин, Б. С. Митин, Ю. А. Нагибин.— В сб.: Физика аэродисперсных систем. Вып. 7. Киев, изд. Киевского ун-та, 1972, с. 104.
22. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, 1965.
23. G. N. Markstein. 9-th Symposium (International) on Combustion, Academic Press, N. Y., 1963, 137.
24. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.

О ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ВОДОРОД — ВОЗДУХ

*В. С. Башурова, В. А. Бунев, В. И. Бабушок,
В. С. Бабкин*

Часто употребляемое в химической кинетике понятие — реакционная способность атомов, радикалов, молекул — относительно, поскольку само вещество не может обладать какой-либо определенной реакционной способностью. Это понятие может быть применено только для вполне конкретной реагирующей системы и конкретных условий, таких как температура, давление, глубина реакции и т. д. В простых случаях реакций атомов и радикалов с одноклассными молекулами за меру активности радикала R можно принять тепловой эффект его реакции с какой-либо молекулой $R'X$. R' — в данном случае стандартный радикал, по отношению к которому определяется активность или реакционная способность радикала R [1]. В сложных химических реакциях с участием нескольких промежуточных продуктов феноменологической мерой реакционной способности частицы может быть время ее жизни — интервал времени между появлением и вступлением частицы в реакцию. В литературе имеется ряд примеров успешного использования в той или иной форме представлений о времени жизни частицы при анализе кинетических закономерностей химических реакций [1—3]. Экспериментальное определение времени жизни затруднено, и в настоящее

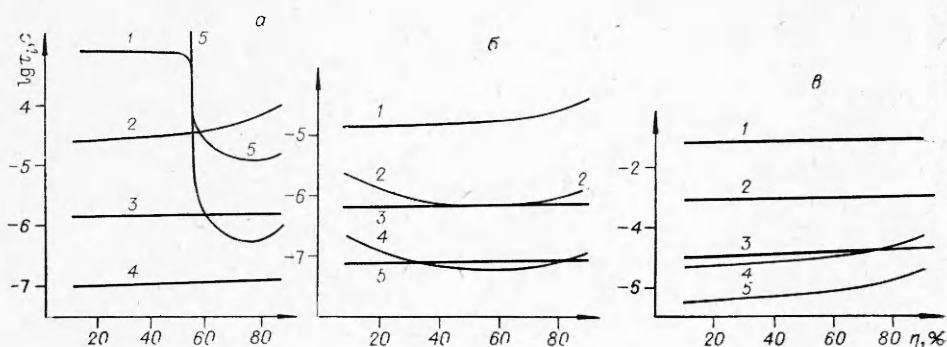


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau_R$ от глубины реакции; $p_0=1$ ата.
 а) $T_0=850$ К, 70% H_2 в воздухе: 1— τ_{HO_2} , 2— τ_H , 3— τ_O , 4— τ_{OH} , 5— $\tau_{H_2O_2}$; б) $T_0=1000$ К, 70% H_2 в воздухе: 1— τ_H , 2— $\tau_{H_2O_2}$, 3— τ_O , 4— τ_{HO_2} , 5— τ_{OH} ; в) $T_0=850$ К, 20% H_2 в воздухе: 1— $\tau_{H_2O_2}$, 2— τ_{HO_2} , 3— τ_H , 4— τ_O , 5— τ_{OH} .

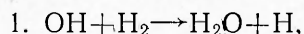
время только применение ЭВМ для решения кинетических уравнений позволяет получить подробную информацию об этом параметре на любой стадии протекания реакции.

В настоящей работе рассматриваются некоторые данные о временах жизни промежуточных продуктов окисления водорода кислородом H , OH , O , HO_2 , H_2O_2 , полученные с помощью ЭВМ, и приводятся примеры использования их для анализа особенностей протекания реакции. Система кинетических уравнений для OH , O , H , HO_2 , H_2O_2 , H_2O , H_2 и O_2 решалась по методу, описанному в [4]. Схема окисления водорода приведена в [5]. Реакция проводилась в изотермических условиях и считалось, что эффективность M одинакова для всех компонентов смеси. Время жизни промежуточных продуктов реакции определялось следующим образом:

$$\tau_R = R / \sum W_i^-$$

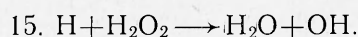
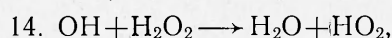
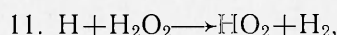
Здесь R — концентрация промежуточного продукта в данный момент времени, W_i^- — скорость i -й элементарной реакции промежуточного продукта, в которой он расходуется. Отметим, что при таком определении время жизни характеризует только способность промежуточного продукта вступать в реакции с различными компонентами смеси, т. е. в основном поведение самой частицы, и, очевидно, зависит от начальных параметров системы — состава, давления, температуры, а также от степени выгорания.

На рис. 1 представлены расчетные данные по зависимости τ_{R_i} от глубины реакции. Видно, что времена жизни промежуточных продуктов окисления водорода зависят как от температуры и состава смеси, так и от глубины протекания реакции. Наименьшим временем жизни обладает радикал OH , реагирующий в основном по реакции



которая приводит к образованию конечного продукта и атома H . Время жизни последнего на 1—2 порядка больше τ_{OH} . Время существования атома O на порядок больше τ_{OH} . Время жизни радикала HO_2 меняется в пределах 2—4 порядков и в зависимости от условий протекания реакции может быть соизмеримым с τ_{OH} (рис. 1, б). Такое изменение τ_{HO_2} показывает, что основной партнер, реагирующий с HO_2 , появляется в результате превращения исходного вещества. Аналогично

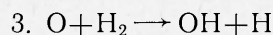
превращение перекиси H_2O_2 идет интенсивно в присутствии больших концентраций других промежуточных продуктов, таких как атом водорода и гидроксил OH :



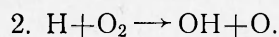
Соответственно активность HO_2 и H_2O_2 , характеризуемая временем жизни, существенно зависит от глубины реакции и начальной температуры и может быть соизмерима с активностью атома H и радикала OH . В этом смысле HO_2 нельзя считать малоактивным радикалом, как это обычно принимается.

Анализ данных о временах жизни промежуточных продуктов позволяет более правильно понять роль той или иной элементарной стадии в процессе, роль промежуточного продукта в цепной реакции и другие элементы кинетики сложного процесса.

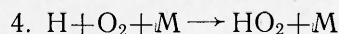
Рассмотрим судьбу некоторых промежуточных продуктов. При высоких температурах атом H , возникающий в элементарных процессах



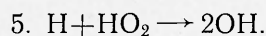
и т. д., реагирует в основном с молекулой кислорода с образованием гидроксила и атома O по реакции



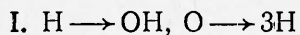
Последние достаточно быстро, за время много меньшее времени жизни атома H исчезают по реакциям 1 и 3. Вместо OH и O появляются три атома H . Другими словами, в результате превращения одного атома H имеем три атома H и две молекулы конечного продукта — воды. Даже при высоких температурах некоторая часть атомов H образует по реакции



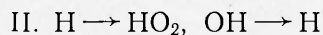
радикал HO_2 , время жизни которого при этих условиях достаточно мало (см. рис. 1, б). Радикал HO_2 реагирует в основном по реакции



Например, при начальных условиях $T=1000 \text{ K}$, $p=1$ ата, глубине выгорания 40%, 70% водорода в воздухе $\bar{W}_{\text{H}_2} / \sum \bar{W}_{\text{HO}_2} = 0,96$. Здесь \bar{W}_{HO_2} скорости реакций, в которых HO_2 исчезает. Следовательно, наряду с циклом превращений от H до H по реакциям 2, 3, 1



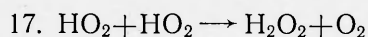
имеется цикл



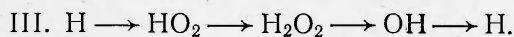
с участием реакций 4, 5, 1. Поскольку $\tau_{\text{HO}_2}, \tau_{\text{OH}} \ll \tau_{\text{H}}$ (см. рис. 1, б), то времена, необходимые для превращений по первому и второму циклам, практически равны. Отсюда можно сделать вывод, что реакция 4 при высоких температурах не является реакцией обрыва цепей. Ее роль сводится к замене цикла I на цикл II, т. е. замене реакций, приводящих к разветвлению, на реакции, результатом которых является продолжение цепи.

Естественно, наличие реакции 4 приводит к уменьшению суммарной скорости процесса, однако обрыва цепей в данном случае не происходит. Этот вывод согласуется с представлениями авторов [6] о роли радикала HO_2 при окислении водорода при высоких температурах.

При относительно низких температурах и при малой степени выгорания ($T=850$ К, $p=1$ ата, 70% водорода в воздухе) радикал HO_2 исчезает, как показывает счет, в основном по реакции



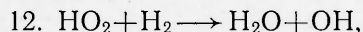
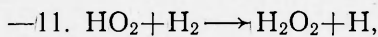
и цикл превращений запишется в виде



Как следует из работы [5], при начальных условиях $T=850$ К, $p=1$ ата, 70% водорода в воздухе и при глубине выгорания 55%, происходит цепной разветвленный взрыв. Из рис. 1, а видно, что во взрывной стадии $\tau_{\text{HO}_2} \ll \tau_{\text{H}}$. Радикал HO_2 , как показывает анализ данных счета, исчезает по реакции 5, т. е. вместо цикла III, действующего в начале реакции, во взрывной области включается цикл II и взаимодействие атома H по реакциям 2 и 4 в сумме дает разветвление.

Поскольку при низких температурах водород окисляется в богатых смесях преимущественно по циклу III и время цикла равно приблизительно времени жизни перекиси H_2O_2 , суммарная скорость реакции определяется теми константами элементарных стадий, в которых участвует H_2O_2 , продукт с наибольшим временем жизни. Аналогично, при высоких температурах изменение констант K_1 и K_3 реакций, по которым в основном реагируют OH и O, не должно приводить к существенному изменению процесса в целом, поскольку скорость образования конечного продукта в данном случае определяется скоростью превращения «долгожителя» в цикле I — атома водорода, для которого $\tau_{\text{H}} \gg \tau_{\text{OH}}, \tau_{\text{O}}$ (см. рис. 1, б). С другой стороны, скорость образования воды будет чувствительна к вариациям K_2 , по которой преимущественно исчезает атом водорода. Она определяет значение τ_{H} и соответственно время цикла I. На рис. 2 приведены зависимости выгорания от времени для четырех случаев: $K_1, K_2, K_3, K_1/2, K_2, K_3$; $K_1, K_2, K_3/2$ (1) и $K_1, K_2/2, K_3$ (2). Расчет проводился для смеси 70% водорода в воздухе при температуре 1000 К и давлении 1 ата. Видно, что уменьшение K_1 и K_3 в два раза практически не влияет на скорость образования воды, в то время как уменьшение K_2 приводит к существенному торможению процесса. При низких температурах, как уже указывалось, ведущими стадиями будут те, в которых участвует H_2O_2 .

Знание времени жизни промежуточных продуктов в произвольные моменты позволяет сравнить также элементарные стадии друг с другом. В качестве примера рассмотрим две реакции



которые с точки зрения кинетики суммарного процесса считаются химически равноценными, поскольку «малоактивный» перекисный радикал рождает более активную частицу, продолжающую цепь реакции [7]. Это может означать, что химически эквивалентные реакции приводят каждая в отдельности к образованию конечного продукта за одинаковое время. При высоких температурах и соответствующей глубине реакции (см. рис. 1, б)

$$\tau_{\text{H}} \gg \tau_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg \tau_{\text{OH}}.$$

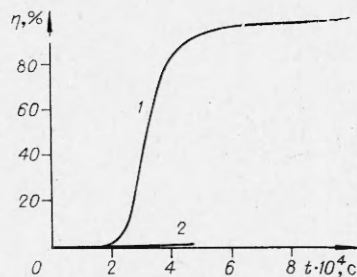


Рис. 2. Влияние изменения K_1, K_2, K_3 на зависимость выгорания от времени.

Следовательно, реакция — 11 приводит к образованию коротко живущей частицы H_2O_2 , которая в основном реагирует с атомом H с образованием H_2O и OH . В свою очередь OH исчезает по реакции 1, т. е. в результате реакции — 11 появляются две молекулы воды и один атом H . Эти продукты в том же количестве, но за более короткое время образуются по реакциям 12 и 1. При более низких температурах и относительно низких степенях выгорания (см. рис. 1, а) $\tau_{\text{H}_2\text{O}_2} \gg \tau_{\text{H}} \gg \tau_{\text{OH}}$, поэтому в результате превращений, начатых реакцией — 11, образуются две долгоживущие частицы H и H_2O_2 . С другой стороны, реакция 12 быстро приводит к образованию двух молекул воды и атома H . Таким образом, реакции — 11 и 12 с точки зрения скорости образования конечного продукта — воды — неэквивалентны в рассмотренных конкретных условиях.

Анализ данных о времени жизни промежуточных продуктов позволяет в определенной мере ответить на вопрос о характере влияния начальных концентраций активных атомов и радикалов на ход реакции. Этот вопрос, в частности, возникает при задании уровня начальных концентраций промежуточных продуктов в кинетических задачах, решаемых с помощью ЭВМ.

Рассмотрим влияние добавок короткоживущего радикала OH (рис. 3). Начальная концентрация OH уменьшается в e раз за время $\sim 10^{-7}$ с, которое практически совпадает с временем жизни гидроксила. В конечном итоге решение для OH с ненулевой начальной концентрацией приближается к решению с нулевой начальной концентрацией $[\text{OH}]_0$. $[\text{OH}]$ за очень короткий промежуток времени полностью переходит по реакции 1 в другое звено цикла — атом H , время жизни много больше τ_{OH} . Поэтому за времена, соизмеримые с τ_{OH} , решение для H должно быть сдвинуто относительно решения с $[\text{OH}]_0=0$ на величину, равную $[\text{OH}]_0$, что подтверждается данными расчета, приведенными на рис. 3, II. В свою очередь «избыточная» концентрация атома H (ΔH), равная разнице между концентрациями H для двух условий $[\text{OH}]_0 \neq 0$ и $[\text{OH}]_0=0$ и образовавшаяся за счет релаксации короткоживущего радикала OH , релаксирует за время, которое может быть

больше времени жизни τ_{H} .

Из рис. 4, на котором представлены зависимости концентраций H и HO_2 от времени для двух случаев ($[\text{H}]_0=0$ и $[\text{H}]_0=166 \times 10^{-11}$ моль/м³), видно, что релаксация $[\text{H}]$ к решению при $[\text{H}]_0=0$ приводит к образованию дополнительного количества HO_2 . Максимальное отклонение решения от решения с $[\text{H}]_0=0$ равно $0,255 \times 10^{-11}$ моль/м³. Это несколько больше добавленного первоначально количества свободных валентностей. Разница составляет $0,06 \cdot 10^{-11}$ моль/м³, и легко убедиться, что она возникает за счет тех 12% атомов H , которые за время релаксации H дают разветвления по реакциям 2, 3, 1. Радикал HO_2 также релаксирует и дает дополнительное по сравнению с решением $[\text{H}]_0=0$ количество H_2O_2 (рис. 5). Радикал HO_2 взаимодействует в основном (до 60%) по реакции 17.

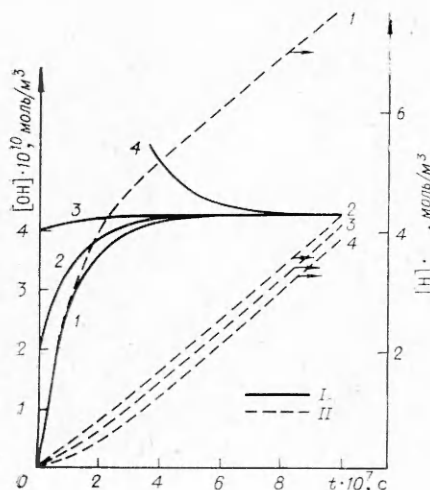


Рис. 3. Решение для $[\text{OH}]$ (I) и $[\text{H}] \cdot 10^9$ (II) в зависимости от начальной концентрации гидроксила; $T_0=850$ К, $p=1$ ата, 70% H_2 в воздухе.

Для I $[\text{OH}]_0$, моль/м³: 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^{-10}$; 3 — $4 \cdot 10^{-10}$; 4 — $4 \cdot 10^{-9}$; для II $[\text{OH}]_0$, моль/м³: 1 — $4 \cdot 10^{-9}$; 2 — $4 \cdot 10^{-10}$; 3 — $2 \cdot 10^{-10}$; 4 — 0.

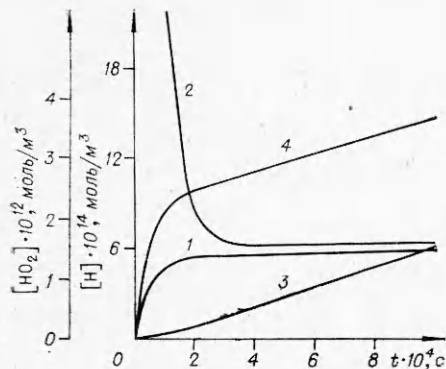


Рис. 4. Решение для $[H]$ и $[HO_2]$ в зависимости от начальной концентрации атомов водорода; $T_0 = 800$ К, $p = 1$ ата, 70% H_2 в воздухе.

1 — H при $[H]_0 = 0$; 2 — H при $[H]_0 = 0.166 \cdot 10^{-11}$ моль/м³; 3 — H при $[H]_0 = 0.166 \cdot 10^{-11}$ моль/м³; 4 — HO_2 при $[H]_0 = 0.166 \cdot 10^{-11}$ моль/м³.

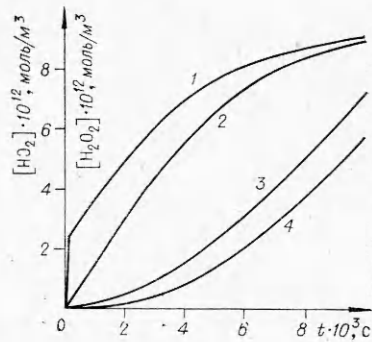


Рис. 5. Решение для $[HO_2]$ и $[H_2O_2]$ в зависимости от начальной концентрации атомов водорода; $T_0 = 800$ К, $p = 1$ ата, 70% H_2 в воздухе.

1 — HO_2 при $[H]_0 = 0.166 \cdot 10^{-11}$ моль/м³; 2 — HO_2 при $[H]_0 = 0$; 3 — H_2O_2 при $[H]_0 = 0.166 \cdot 10^{-11}$ моль/м³; 4 — H_2O_2 при $[H]_0 = C$.

Доли HO_2 , реагирующих по реакциям —11 и 12, равны $\sim 19\%$. Из сказанного выше следует, что речь идет о эстафетной релаксации. При низких температурах, когда водород окисляется в основном по циклу III, добавленный гидроксил OH релаксирует с образованием H , затем атом H релаксирует и появляется HO_2 . Далее радикал HO_2 переходит в форму H_2O_2 . При более высоких температурах, когда процесс идет преимущественно по циклу I, добавленный в начале реакции гидроксил переходит в форму H , время жизни которого много больше τ_{OH} . В результате процессов 1, 2, 3 отклонение решения для атома H ($\Delta[H]$) начинает расти, что влечет за собой увеличение $\Delta[OH]$.

Таким образом, анализ данных о времени жизни промежуточных продуктов может служить полезным методом изучения особенностей протекания сложных химических реакций наряду с другими, такими как метод квазистационарных концентраций, анализа скоростей элементарных стадий, вариации констант и других.

Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
21/11 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
2. I. A. Vardanyan, G. A. Sakhyan. *Comb. and Flame*, 1974, 22, 2, 153.
3. J. C. Giddings, J. O. Hirschfelder. *Sixth Symposium (International) on Combustion*, Reinhold, N. Y., 1957.
4. Л. А. Ловачев, В. Т. Гонтковская, Н. И. Озерковская. *Изв. АН СССР, серия хим.*, 1972, 9, 1920.
5. В. И. Бабушок, В. А. Бунев и др. *ФГВ*, 1974, 10, 3, 372.
6. В. И. Головичев, В. И. Димитров, Р. И. Солоухин. *ФГВ*, 1973, 9, 1, 95.
7. Д. А. Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. М., «Наука», 1967.