

К ТЕОРИИ СКОРОСТИ ПЛАМЕНИ В СИСТЕМАХ С ЦЕПНЫМИ РЕАКЦИЯМИ

А. Г. Истратов, В. Б. Либрович

(Москва)

Произведено уточнение полуколичественной теории горячих пламен с цепными реакциями, построенной недавно Я. Б. Зельдовичем [1]. Уточнение заключается в определении температурного профиля для узкой зоны, в которой происходит химическая реакция горения при больших энергиях активации ее элементарных стадий. Проведен расчет скорости распространения пламени для хлороводородных смесей и дано сравнение результатов расчета с экспериментом. Обсуждаются результаты этого сравнения.

Установившееся стационарное распространение плоского фронта пламени в случаях, когда химическая реакция протекает по цепному механизму в своей точной постановке описывается системой нелинейных дифференциальных уравнений диффузии реагирующих веществ и активных центров и теплопроводности. Помимо нелинейности уравнений, интегрирование крайне затрудняется тем, что необходимо совместное интегрирование всей системы уравнений, так как скорости химических реакций, входящие в уравнения, определяются совокупностью различных неизвестных (температуры и концентрациями реагирующих веществ и активных центров).

Для приближенного интегрирования системы предлагались различные методы, которые, однако, предполагают выполнение сильно упрощающих явление условий (например, постоянства температуры в пламени).

Теория распространения пламени, предложенная Я. Б. Зельдовичем [1], вообще отказывается от интегрирования этой системы уравнений и нахождения распределения в пламени температуры и концентраций. В теории Я. Б. Зельдовича эти распределения задаются наперед в виде михельсоновского профиля. Это представляется достаточно обоснованным для пламен, в которых все стадии химического превращения, включая и радикальные, проходят с большой энергией активации

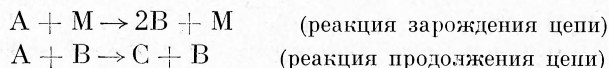
$$E_i / RT_f \gg 1$$

Здесь  $E_i$  — энергия активации,  $T_f$  — температура горения. Иначе говоря, химическая реакция происходит в пренебрежимо узкой зоне вблизи температуры горения.

Однако в пламени существует протяженная зона реакции, поэтому следует ожидать, что реальные профили температуры и концентраций, приближаясь к михельсоновским вдали от зоны реакции, будут отличаться от него в зоне реакции. В силу этого обстоятельства теория Я. Б. Зельдовича носит полуколичественный характер.

Можно получить более точные профили температуры и концентраций, если провести приближенное интегрирование уравнений. Как указал Я. Б. Зельдович, хорошим предположением, позволяющим разрешить систему, является предположение о том, что концентрации активных центров в зоне реакции постоянны. В этом случае интегрирование каждого уравнения системы можно проводить независимо от остальных уравнений и тогда можно воспользоваться методами теории теплового распространения пламени [2].

§ 1. Рассмотрим случай неразветвленной цепной реакции, идущей по схеме



Здесь А означает исходное вещество, В — активные центры, М — любая молекула. Обозначим их концентрации соответственно  $a$ ,  $b$  и  $m$ . Скорости первой и второй реакций будут

$$\frac{db}{dt} = W_b = 2amk_1 e^{-E_1/RT}, \quad -\frac{da}{dt} = W_a \approx abk_2 e^{-E_2/RT}$$

Здесь  $E_1$  и  $E_2$  — энергии активации,  $T$  — температура,  $k_1$  и  $k_2$  — предэкспоненциальные множители.

В предположении о постоянстве в зоне реакции концентрации активных центров ( $b \approx b_*$ ) уравнения теплопроводности и диффузии запишутся в виде

$$\begin{aligned}c_p \rho u \frac{dT}{dx} &= \frac{d}{dx} \lambda \frac{dT}{dx} + q a b_* k_2 e^{-E_2/RT} \\ \rho u \frac{da}{dx} &= \frac{d}{dx} \rho D_a \frac{da}{dx} - a b_* k_2 e^{-E_2/RT} \\ \rho u \frac{db}{dx} &= \frac{d}{dx} \rho D_b \frac{db}{dx} + 2 a m k_1 e^{-E_1/RT}\end{aligned}$$

Здесь  $u$  — скорость распространения пламени,  $\rho$  — плотность смеси,  $c_p$  — теплоемкость,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности смеси,  $D_a$  и  $D_b$  — коэффициенты диффузии компонентов А и В.

Если, кроме того, предположить, что концентрация активных центров настолько мала, что не скажется на балансе тепла и исходного вещества А, то из первых двух уравнений, как в тепловой теории, будет следовать

$$a q + \int_{T_0}^T c_p dT = a_0 q = \int_{T_0}^{T_f} c_p dT \quad \left( \rho D_a = \frac{\lambda}{c_p} \right)$$

Через  $q$  обозначен тепловой эффект реакции в расчете на моль вещества А.

Подставляя выражение  $a$  через температуру в первое уравнение, получим уравнение, содержащее лишь одну неизвестную функцию — температуру  $T$  — и постоянный параметр  $b_*$ . Интегрирование этого уравнения можно провести методом теории теплового распространения пламени [2]. Именно, пренебрегая в зоне реакции конвективным переносом тепла и интегрируя, получаем

$$\frac{dT}{dx} = \frac{1}{\lambda} [\theta(T, b_*)]^{1/2} \quad \left( \theta(T, b_*) = 2 \int_T^{T_f} \lambda q W(T, b_*) dT \right) \quad (1.1)$$

Вне зоны реакции такое распределение уже не будет иметь места, но зато и скорости реакции  $W_a$  и  $W_b$  будут равны нулю. Поэтому баланс вещества А можно представить в виде

$$\rho u a_0 = \int_{-\infty}^{\infty} W_a dx = \int_{T_0}^{T_f} [\theta(T, b_*)]^{-1/2} \lambda W_a(T, b_*) dT = \frac{1}{q} [\theta(T_0, b_*)]^{1/2} \quad (1.2)$$

Кроме того, имеет место баланс активных центров В. Аналогично

$$\rho u b_* = \int_{-\infty}^{\infty} W_b dx = \int_{T_0}^{T_f} [\theta(T, b_*)]^{-1/2} \lambda W_b(T) dT \quad (1.3)$$

Для вычисления интегралов от скоростей реакций введем переменную  $z = (T_f - T)/T_f$  и будем считать для зоны реакции  $z \ll 1$  (точнее  $z \approx RT_f/E$ ). Согласно Д. А. Франк-Каменецкому [2] множитель  $\exp(-E_2/RT)$  перейдет в  $\exp(-E_2/RT_f) \exp(-E_2 z/RT_f)$ . Кроме того, величины  $a$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\lambda$ , заданные как функции от температуры, разложим по малому  $z$ .

Пренебрегая высшими членами разложения, получим

$$a = \frac{T_f c_{pf}}{q} z, \quad \lambda \approx \lambda(T_f) = \lambda_f, \quad k_1 \approx k_{1f}, \quad k_2 \approx k_{2f} \quad (1.4)$$

Сделанное ранее предположение о постоянстве в зоне реакции концентрации активных центров  $b \approx b_*$  находится фактически в пределах этого же самого приближения. В зоне реакции концентрация  $b$  конечна и поэтому  $b(T) \approx b(T_f) = b_*$ .

Предположение об узости зоны реакции позволяет сделать еще одно уточнение, а именно: позволяет учесть различие коэффициента диффузии  $D_a$  и коэффициента температуропроводности  $\kappa = \lambda / \rho c_p$ . В работе [3] было показано, что при больших энергиях активации в зоне реакции

$$a(T) = \frac{T_f c_{pf} \kappa_f}{q D_{af}} z \quad (1.5)$$

Ниже всегда будет использоваться именно эта форма связи<sup>1</sup> между профилем температуры и профилем концентрации (1.5) вместо (1.4).

Как известно [3], интегрировать по  $z$  нужно в пределах от  $\infty$  до 0. Бесконечный предел интегрирования связан с «обрезанием» кривой тепловыделения, с пренебрежением скоростью тепловыделения при начальной температуре.

В результате (1.2) и (1.3) дадут

$$\rho u = b_*^{1/2} \left[ 2 \frac{\lambda_f}{c_{pf}} \left( \frac{c_{pf} T_f}{a_0 q} \right)^2 \frac{\kappa_f}{D_{af}} k_{2f} \exp\left(\frac{-E_2}{RT_f}\right) \left(\frac{RT_f}{E_2}\right)^{2-1/2} \right] \quad (1.6)$$

$$\rho u b_* = \frac{f_1(E_2/E_1)}{b_*^{1/2}} \left[ 2 \frac{\lambda_f}{c_{pf}} \left( \frac{c_{pf} T_f}{q} \right)^2 \frac{\kappa_f}{D_{af}} \frac{m^2 k_{1f}^2}{k_{2f}} \exp\left(-\frac{2E_1 + E_2}{RT_f}\right) \left(\frac{RT_f}{E_2}\right)^{2-1/2} \right] \quad (1.7)$$

Здесь

$$f_1(E_2/E_1) = \int_0^\infty \exp\left(\frac{-E_1 \xi}{E_2}\right) \frac{\xi d\xi}{\sqrt{1 - (1 + \xi) e^{-\xi}}}$$

Для функции  $f_1(E_2/E_1)$  легко получить приближенную формулу. Действительно, функция  $\xi \exp(-E_1 \xi / E_2)$  быстро убывает при  $\xi > 1$ . Обычно  $E_1 > E_2$  и поэтому спадание функции происходит уже при  $\xi < 1$ . Подкоренное выражение в знаменателе в интервале  $0 < \xi < 1$  быстро возрастает, а затем стремится к единице и не препятствует быстрому спаданию к нулю подынтегральной функции за счет экспоненциального множителя.

Таким образом, величина интеграла определяется экспоненциальным множителем и поведением подкоренной функции поблизости от  $\xi = 0$ . Поэтому разложим подкоренную функцию в ряд по  $\xi$  и оставим первый не равный нулю член разложения  $\xi^2/2$ . В этом приближении интеграл будет равен

$$f_1(E_2/E_1) \approx \sqrt{2} E_2 / E_1$$

<sup>1</sup> Заметим, что соотношения такого рода будут приближенно выполняться при любом механизме реакций в пламени, когда в зоне реакции можно будет пренебречь конвективными членами в уравнениях диффузии и теплопроводности. В самом деле, опустив конвективные члены, сложим все уравнения. Сумма всех скоростей реакций даст нуль в силу стехиометрических соотношений. В результате получим

$$\frac{\kappa_f}{T_f - T_0} \frac{d^2 T}{dx^2} + \sum_i D_{if} \frac{d^2 a_i}{dx^2} = 0 = \frac{d^2}{dx^2} \left( -\kappa_f \frac{T_f - T}{T_f - T_0} + \sum_i D_{if} a_i \right)$$

Учитывая, что при  $x \rightarrow \pm \infty$  концентрации и температура остаются конечными, имеем

$$-\kappa_f \frac{T_f - T}{T_f - T_0} + \sum_i D_{if} a_i = \text{const}$$

Вычисление интеграла показало, что уже при  $E_1 = E_2$ ,  $E_1 = 2E_2$ ,  $E_1 = 3E_2$  допущенные погрешности не превышают 30, 10, 6% соответственно и далее быстро убывают с ростом  $E_1/E_2$ .

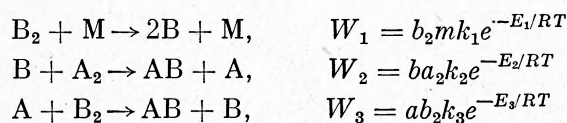
Наконец, решая (1.6) и (1.7) относительно  $\rho u$  и  $b_*$ , получим

$$(\rho u)^4 = 4f_1 \left( \frac{E_2}{E_1} \right) \left( \frac{\lambda_f}{c_{pf}} \right)^2 \left( \frac{c_{pf} T_f}{q a_0} \right)^4 \frac{\kappa_f^2}{D_{af}^2} a_0 m k_{1f} k_{2f} \exp \left( - \frac{E_1 + E_2}{RT_f} \right) \left( \frac{RT_f}{E_2} \right)^4 \quad (1.8)$$

$$b_*^2 = f_1 \left( \frac{E_2}{E_1} \right) a_0 m \frac{k_{1f}}{k_{2f}} \exp \left( - \frac{E_1 - E_2}{RT_f} \right) \quad (1.9)$$

По сравнению с формулами, полученными Я. Б. Зельдовичем [1], отличие заключается в появлении множителя  $f_1(E_2/E_1)$  вместо  $1/2$  в формуле для  $(\rho u)^4$  и вместо множителя  $2(E_2/E_1)^2$  в формуле для  $b_*$  (не считая поправок на неравенство коэффициентов переноса).

§ 2. Рассмотрим случай неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ типа



Для концентраций веществ  $A_2$ ,  $B_2$  и активных центров  $A$  и  $B$  введем обозначения  $a_2$ ,  $b_2$ ,  $a$ ,  $b$  соответственно.

Будем предполагать выполнение условия

$$k_3 e^{-E_3/RT} \gg k_2 e^{-E_2/RT}$$

так что  $a$  находится из условия стационарности

$$\frac{da}{dt} = 0 = W_2 - W_3$$

а скорость расходования  $A_2$  и  $B_2$  и скорость выделения тепла вполне определяются скоростью второй реакции; в этом случае структура пламени будет различной в зависимости от того [1], имеется ли в смеси избыток компонента  $A_2$  или  $B_2$ .

При избытке компонента  $A_2$  рождение активных центров  $B$  происходит в зоне реакции вблизи температуры горения и режим в пламени будет соответствовать схеме, которая рассматривалась в начале в § 1. Несущественное отличие возникает при вычислении интегралов (1.2) и (1.3), так как вблизи температуры горения концентрация избыточного компонента  $a_2$  близка не к нулю, а к постоянной величине  $a_{2k}$ . Поэтому вместо (1.5) можно приближенно положить, что в зоне реакции

$$a_2 \approx a_{2k} = \text{const} \quad (2.1)$$

После преобразований получим

$$(\rho u)^4 = 4f_2 \left( \frac{E_2}{E_1} \right) \left( \frac{\lambda_f}{c_{pf}} \right) \left( \frac{c_{pf} T_f}{q b_{20}} \right)^3 \frac{Q}{q} a_{2k} m k_{1f} k_{2f} \exp \left( - \frac{E_1 + E_2}{RT_f} \right) \left( \frac{RT_f}{E_2} \right)^3 \quad (2.2)$$

$$b_*^2 = f_2 \left( \frac{E_2}{E_1} \right) \frac{c_{pf} T_f}{Q} \frac{b_{20} m k_{1f}}{a_{2k} k_{2f}} \exp \left( - \frac{E_1 - E_2}{RT_f} \right) \left( \frac{RT_f}{E_2} \right) \quad (2.3)$$

Здесь  $q$  — тепловой эффект реакции в расчете на один грамм вещества  $B_2$ ,  $Q$  — то же, но на грамм вещества  $A_2$ .

Функция

$$f_2(E_2/E_1) = \int_0^{\infty} \exp \left( \frac{-E_1 \xi}{E_2} \right) \frac{\xi d\xi}{\sqrt{1 - e^{-\xi}}}$$

может быть вычислена приближенно. Опять, как и для  $f_1(E_2/E_1)$ , разложим знаменатель в ряд по  $\xi$  и получим

$$f_2(E_2/E_1) \approx \int_0^{\infty} \xi^{1/2} \exp\left(\frac{-E_1\xi}{E_2}\right) d\xi = \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \eta^{1/2} e^{-\eta} d\eta = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{E_2}{E_1}\right)^{3/2}$$

Если исходные вещества  $A_2$  и  $B_2$  находятся в смеси в стехиометрическом соотношении, то положение ничем не отличается от однокомпонентной схемы и в этом случае верны формулы (1.8) и (1.9).

При избытке компонента  $B_2$  по израсходовании вещества  $A_2$  прекратится лишь реакция продолжения цепи и связанное с ней интенсивное тепловыделение. Реакция диссоциации  $B_2$  будет продолжать накапливать активные центры за зоной реагирования. В работе [1] рассчитана концентрация активных центров в зоне реакции, возникающая за счет диффузии их из продуктов горения

$$b_* = \frac{2b_{2k} m k_{1f} e^{-E_1/RT_f} D_{bf}}{u_f^2} \quad (2.4)$$

В этом случае поправка профиля температуры в зоне реакции дает лишь множитель  $\sqrt{2}$  для  $\rho u$ , т. е.

$$(\rho u)^4 = 4\kappa_f^2 \frac{D_{bf}}{D_{a,f}} \left(\frac{c_{pf} T_f}{q a_0}\right)^2 \rho_f^2 b_{2k} m k_{1f} k_{2f} \exp\left(-\frac{E_1 + E_2}{RT_f}\right) \frac{RT_f}{E_2} \quad (2.5)$$

Не составляет труда получить соответствующие поправочные множители и в случаях цепных разветвленных реакций, разобранных в работе [1].

**§ 3.** Наиболее близко рассмотренной кинетической схеме неразветвленной цепной реакции соединения двух веществ соответствует горение хлороводородной смеси. Рассмотрение этой реакции представляет значительный интерес, так как хорошо известные кинетические характеристики и экспериментальные данные по скоростям распространения пламени позволяют на примере этой реакции провести проверку теории.

Реакцией зарождения активных центров при горении хлора в водороде может служить термическая диссоциация любого из веществ  $H_2$ ,  $HCl$  и  $Cl_2$ . Однако при температурах горения хлороводородных смесей (порядка  $2500^\circ K$ ) происходит почти полная диссоциация  $Cl_2$ , а водород и хлористый водород диссоциируют крайне незначительно. Поэтому можно принимать во внимание лишь реакцию диссоциации хлора в качестве реакции зарождения цепи. Согласно схеме § 2 вещество  $B_2$  — молекулярный хлор, а  $B$  — хлор атомарный. Продолжение цепей в этой реакции также полностью эквивалентно теоретической схеме, в которой  $A_2$  соответствует молекулярному водороду,  $A$  — атомарному водороду, а  $AB$  — хлористому водороду.

Реакция продолжения цепи, в которой участвует атомарный водород, очень активный радикал, протекает чрезвычайно быстро и не определяет процесса развития цепи, т. е. концентрацию атомов водорода можно считать квазистационарной, полностью определяющейся концентрациями веществ  $Cl_2$ ,  $H_2$  и активного центра  $Cl$  и температурой.

Если в смеси имеется избыток хлора, то после выгорания водорода в продуктах реакции оставшийся хлор будет продолжать диссоциировать и давать активные центры. Тут возможны два предельных случая.

1) Равновесная концентрация атомарного хлора  $b_e$  достигается уже в зоне реакции и остается затем постоянной, т. е. уже в зоне реакции станет существенной рекомбинация активных центров.

2) Равновесная концентрация  $b_e$  образуется лишь очень далеко за зоной реакции. Концентрация активных центров в самой зоне мала (го-



раздо меньше равновесной) и определяется скоростью диффузии активных центров из продуктов горения в зону реакции. В этом случае температура сразу за зоной реакции будет больше равновесной теоретической температуры горения. В первом приближении ее можно рассчитать, не учитывая диссоциации вообще. Далекю за зоной реакции по достижении равновесной концентрации активных центров температура упадет до равновесной. На возможность такого своеобразного распределения — наличия максимума — впервые обратили внимание Я. Б. Зельдович и С. Б. Ратнер [4].

Будем считать, что имеет место второй случай. Это допущение можно проверить, найдя концентрацию  $b_*$  в зоне реакции и сравнив ее с равновесной.

Таким образом, при избытке хлора для расчета годятся формулы (2.4) и (2.5).

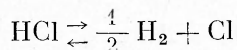
В случае избытка водорода реакция происходит за счет активных центров, образующихся в самой зоне реакции. Их концентрация может оказаться больше или меньше равновесной. Если осуществляется первый случай, то за зоной реакции будет происходить рекомбинация атомов Cl. Во втором случае равновесие достигается диссоциацией хлористого водорода.

Расчеты по формулам (2.2) и (2.3) показывают, что имеет место второй случай. Чтобы оценить поток атомов хлора, вызванный диссоциацией хлористого водорода, можно воспользоваться формулой (2.4). Оказывается, этот поток может дать концентрацию атомов хлора  $b_*$  в зоне реакции, по крайней мере, на три порядка меньше, чем образуется в самой зоне из  $Cl_2$ , и его можно не учитывать. (Это происходит из-за малой скорости диссоциации HCl.) Температура непосредственно за зоной реакции выше теоретической температуры горения, однако в первом приближении разницей можно пренебречь, а в случае необходимости подправить температуру, зная из первого приближения концентрацию активных центров.

Для стехиометрической смеси расчеты можно проводить по формулам (1.8) и (1.9).

Были проведены расчеты скоростей распространения пламени для различных составов исходной смеси при начальной температуре смеси  $T_0 = 291^\circ K$  и давлении  $P = 1 \text{ атм}$ .

Расчеты теоретических температур горения и теплоемкостей производились согласно [5,6,7]. При этом равновесный состав вычислялся по равновесию



Для смесей с избытком хлора, как уже указывалось, в расчетах термодинамических величин диссоциация во внимание не принималась.

В таблице приводятся температуры и парциальные давления веществ за зоной реакции (равновесные в случае избытка  $H_2$  и для стехиометрической смеси и неравновесные в случае избытка  $Cl_2$ ), вычисленные для шести начальных составов смеси. Начальный состав задается парциальным давлением молекулярного хлора. Неравновесные температуры для смесей, богатых хлором, заметно превышают соответствующие равновесные величины, вычисленные в работе [12]. Для сравнения приводятся равновесные концентрации атомарного хлора и концентрации  $b_*$ , вычисленные по формулам (1.9), (2.3) и (2.4).

Коэффициенты теплопроводности и диффузии вычислялись по работам [8,9]. В таблице даются отношения коэффициентов переноса, которые появляются в расчетных формулах (1.8) и (2.5) при учете отличия коэффициентов диффузии различных веществ друг от друга и от коэффициента теплопроводности. Теплопроводность смеси в случае избытка

Таблица

$b_{20}$  — парциальное давление  $\text{Cl}_2$  в исходной смеси в *атм*;  $T_f$  — температура за зоной реакции в  $^{\circ}\text{K}$ ;  $a_{2f}$ ,  $b_{2f}$ ,  $b_f$  и  $(ab)_f$  — парциальные давления продуктов горения  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  в *атм*;  $b_*$  — расчетное парциальное давление активных центров в зоне реакции в *атм*;  $b_e$  — равновесное парциальное давление активных центров в *атм*

$b_{20}$	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$T_f$	2045	2440	2520	2495	1930	1375
$a_{2f}$	0.4	0.2	0.044	0	0	0
$b_{2f}$	0	0	0	0.2	0.4	0.6
$b_f$	0.002	0.025	0.089	0	0	0
$(ab)_f$	0.598	0.775	0.867	0.8	0.6	0.4
$b_*$	$2.73 \cdot 10^{-5}$	$6.11 \cdot 10^{-4}$	$2.27 \cdot 10^{-2}$	$4.32 \cdot 10^{-6}$	$3.43 \cdot 10^{-6}$	$4.47 \cdot 10^{-6}$
$b_e$	0.002	0.025	0.089	0.213	0.077	0.016
$\kappa^2 / D_{a_2} D_{b_2}$	—	—	0.209	—	—	—
$D_b / D_{a_2}$	—	—	—	0.206	0.223	0.259
$E_1 / RT_f$	14.1	11.86	11.5	11.0	15.0	21.1
$E_2 / RT_f$	1.67	1.42	1.36	1.37	1.78	2.49

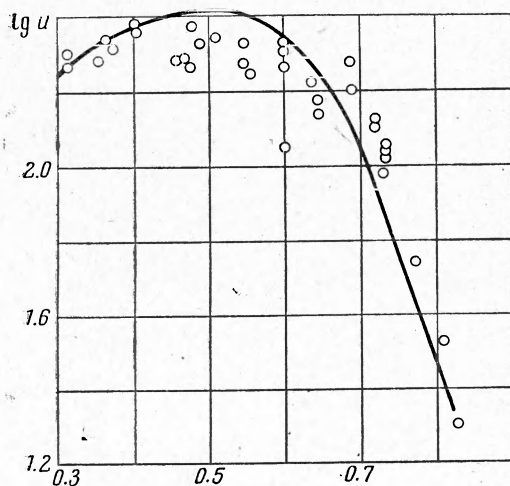
хлора, когда в продуктах горения находятся компоненты, мало отличающиеся по молекулярному весу, принималась равной среднемольной; в случае избытка водорода и для стехиометрической смеси она рассчитывалась по формуле

$$\lg \lambda = \sum_i c_i \lg \lambda_i$$

где  $c_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента. Для реакции диссоциации хлора энергия активации бралась равной  $E_1 = 57500$  кал / моль. Предэкспоненциальный множитель этой реакции вычислялся в соответствии с работой Е. Е. Никитина [10] по формуле

$$k_1 = 3.3 \cdot 10^{-2} Z_0 \left( \frac{E_1}{RT} \right)^{1/2} \sqrt{1 + 71 / \mu_f} \frac{\text{см}^3}{\text{сек}}$$

Здесь  $Z_0$  — число газокинетических столкновений,  $\mu_f$  — средний молекулярный вес смеси.



Кинетические константы реакции продолжения цепи, вычисленные согласно [11], равны  $E_2 = 6800$  кал / моль,  $k_2 = 1.32 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup> / сек. Значения величин  $E_1 / RT_f$  и  $E_2 / RT_f$  также приводятся в таблице.

На фигуре дано сравнение вычисленных скоростей (сплошная кривая) распространения пламени с экспериментальными данными А. И. Розловского [12]. Здесь отложен логарифм скорости, отнесенной к холодной смеси и выраженной в см/сек, в зависимости от начального состава смеси  $b_{20}$ .

Ввиду большого разброса экспериментальных данных дальнейшее уточнение расчета является нецелесообразным.

§ 4. Такое совпадение приближенной теории и эксперимента удивительно, так как энергия активации продолжения цепи отнюдь не велика ( $E_2 / RT_f \approx 1.5$ ). Однако это совпадение, по-видимому, можно считать не случайным.

Можно попытаться объяснить этот факт следующим образом. Зона, в которой рождаются активные центры (зона зарождения), действительно узка ( $E_1 / RT_f \approx 10 \div 20$ ). Вне этой зоны концентрация атомов хлора такая, как будто они просто диффундируют из зоны зарождения, так как при реакции атом хлора регенерируется. Поэтому вне зоны зарождения концентрация атомов хлора падает как  $b = b_* \exp(-ux / D_b)$ . Скорость реакции продолжения цепи, ответственной за выделение тепла

$$W_2 = k_2 b_* a_2 \exp(-ux / D_b) \exp(-E_2 / RT_f)$$

Множитель  $\exp(-ux / D_b)$  эквивалентен увеличению эффективной энергии активации на величину

$$\Delta E = -\frac{d \ln W_2}{d(1/RT)} - E_2 \approx -\frac{u}{D_b} RT^2 \frac{dx}{dT} > 0$$

Для оценки  $\Delta E$  найдем  $dx/dT$  на передней границе зоны зарождения. Так как профиль температур гладкий, такая оценка возможна. Внутри зоны зарождения хорошим приближением для профиля температуры служит формула (1.1). Температура на передней границе

$$T = T_f - RT_f^2 / E_1$$

Тогда для наиболее неблагоприятного случая стехиометрической смеси  $\Delta E / RT_f \approx 2.5$ . Таким образом, быстрое падение концентрации активных центров перед зоной зарождения эквивалентно увеличению энергии активации до  $\approx 20\,000$  кал / моль. Наличие единственной реакции с большой энергией активации  $E_1$  уже обеспечивает протекание всего химического превращения в узкой зоне вблизи температуры горения.

В заключение благодарим Я. Б. Зельдовича за ценное обсуждение работы, Г. И. Баренблатта за внимание к работе и А. И. Розловского за предоставление данных по кинетике реакции.

Поступила 14 X 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. З е л ь д о в и ч Я. Б. Цепные реакции в горячих пламенах. Приближенная теория скорости пламени. Кинетика и катализ, 1961, т. II, вып. 3.
2. З е л ь д о в и ч Я. Б. и Ф р а н к - К а м е н е ц к и й Д. А. Теория равномерного распространения пламени. ЖФХ, 1938, т. XII, вып. 1.
3. З е л ь д о в и ч Я. Б. К теории распространения пламени. ЖФХ, 1948, т. XXII, вып. 1.
4. З е л ь д о в и ч Я. Б. и Р а т н е р С. Б. Расчет скорости детонации в газах. ЖЭТФ, 1944, т. XI, вып. 1.
5. З е л ь д о в и ч Я. Б. и П о л я р н ы й А. И. Расчеты тепловых процессов при высокой температуре. Изд-во бюро новой техники, 1947.
6. В а н и ч е в А. П. Термодинамический расчет горения и истечения в области высоких температур. Изд-во бюро новой техники, 1947.
7. К э й Д. В. и Л е б и Т. Г. Спр. физика-экспериментатора. ИИЛ, 1949.
8. Hirschfelder J. O., Bird R. V. and Spotz E. L. The transport properties for non-polar gases. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, No 10, p. 968.
9. Hirschfelder J. O., Bird R. V. and Spotz E. L. The transport properties of gases and gaseous mixtures. Chem. Rev., 1949, v. 44, No 1, p. 205.
10. Н и к и т и н Е. Е. О вычислении скорости распада двухатомных молекул. ДАН СССР, 1958, т. 119, № 3.
11. М а р к е в и ч А. М. Роль поверхности в термической реакции хлора с водородом. ЖФХ, 1948, т. XXII, вып. 8.
12. Р о з л о в с к и й А. И. Кинетика темновой реакции хлороводородной смеси. Нормальное горение хлороводородных смесей. ЖФХ, 1956, т. XXX, вып. 11.