

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. НАЛБАНДЯН

**К ВОПРОСУ ОБ ОПЫТНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВЕРОЯТНОСТИ
ГИБЕЛИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 3 VII 1944)

В литературе неоднократно делались указания относительно того, что введение отрезков металлических проволочек в кварцевый или стеклянный сосуд сильно повышает нижний предел воспламенения горючих смесей. Вместе с этим отмечалось, что происходит смещение последнего на сотни градусов в область высоких температур. Указанное явление качественно объяснялось большим значением вероятности гибели активного центра ϵ на металлических поверхностях. Количественно, однако, попрежнему было неясно, каким образом введение столь ничтожной поверхности, составляющей 1 или 2% от общей поверхности реакционного сосуда, в состоянии так сильно изменить нижний предел.

В статье академика Н. Н. Семенова (1), посвященной обрыву цепей на поверхности твердых тел, подробно развита теория нижнего предела воспламенения с учетом вероятности гибели активных центров на стенках. В этой статье, в качестве одного из применений теории, впервые количественно разобран интересный вопрос о влиянии металлических проволочек, введенных в стеклянный реакционный сосуд вдоль его оси. В своей работе Семенов, полагая, с одной стороны, на обработанных стеклянных поверхностях $\epsilon = 10^{-5}$ и меньше, а с другой стороны, принимая на металлических поверхностях $\epsilon = 10^{-2}$ и больше, получил для квадрата произведения давления на нижнем пределе на величину диаметра стеклянного сосуда в присутствии металлических проволочек различного диаметра выражение

$$(pd)_k^2 = \frac{4B}{\lg(d/\Delta)}, \quad (1)$$

где d — диаметр стеклянного реакционного сосуда, Δ — диаметр металлической проволочки, B — величина, постоянная при данной температуре.

В ходе нашей работы мы получили ряд данных, дающих возможность проверки выражения (1). Как будет показано ниже, эти данные подтверждают выводы Семенова и, таким образом, делают возможным в дальнейшем путем весьма простых опытов количественно определить вероятность обрыва цепи ϵ на различных поверхностях. Наши опыты были проведены в проплавленном пирексовом сосуде диаметром 55 мм и длиной 90 мм. Посредством шлифа, припаянного к концу пирексового сосуда, в него вводились последовательно стерженьки из нержавеющей стали длиной 80 мм и диаметром 0,2; 0,1 и 0,045 см. Нижний предел самовоспламенения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ снимался, как обычно, путем быстрого вплеска реагирующей смеси из перепускного в реакционный сосуд.

Перед тем как приступить к опытам реакционный сосуд подвергался тренировке в течение нескольких дней вспышками водородно-кислородной смеси. Тренировка чистого сосуда считалась законченной при получении весьма низкого и хорошо воспроизводимого нижнего предела. После этого в реакционный сосуд, вдоль его оси, последовательно вводились металлические стерженьки и проводилось измерение нижнего предела воспламенения в присутствии последних.

Во избежание влияния верхнего предела воспламенения измерения проводились при высоких температурах вдали от мыса самовоспламенения водородно-кислородной смеси. В таблице приведены значения предельных давлений, измеренных при $T=464^\circ\text{C}$. Такие же измерения с аналогичными результатами были проведены при $T=449^\circ\text{C}$.

Зная значения p_1 , d и Δ и пользуясь формулой (1), легко по данным таблицы вычислить величину B . Так, для проволоки

$$\Delta = 0,2 \text{ см}, B = 191, \Delta = 0,1 \text{ см}, B = 189; \\ \Delta = 0,045 \text{ см}, B = 152.$$

Как видим из опытов с проволочками, $\Delta = 0,2$ и $0,1$ см, при данной температуре B действительно является практически постоянной величиной. Некоторое отклонение наблюдается для проволочки диаметра $0,045$ см*. Из 3 опытов с 3 различными проволочками $B_{\text{ср}} = 180$.

С другой стороны, абсолютное значение B можно вычислить из кривой нижнего предела воспламенения, полученного нами (2) в железном сосуде. Как показал Семенов (1) в случае, когда ε достаточно велико, произведение критического давления на нижнем пределе на диаметр реакционного сосуда должно удовлетворять условию

$$(pd)_k = 4,8\sqrt{B}. \quad (2)$$

Зная, что диаметр железного сосуда равен $2,5$ см, а $p_1 = 16,3$; $14,4$ и 12 мм Hg при 590 , 612 и 650°C соответственно, мы путем экстраполяции вычислили значение B при 464°C . При $T = 464^\circ\text{C}$ $B = 360$.

Как видим, среднее значение B , вычисленное нами по формуле (1) по данным нижнего предела самовоспламенения в пирексовом сосуде в присутствии проволочек различного диаметра, оказывается вдвое меньше B , вычисленного по формуле (2) из данных нижнего предела в железном сосуде. Однако по порядку величины оба значения сходятся. Весьма вероятно, что количественное расхождение связано с неточностью экстраполяции и неточностью в определении нижнего предела в железном сосуде из-за наличия некоторой гетерогенной реакции, приводящей к образованию заметных количеств паров воды.

Институт химической физики
Академии Наук СССР

Поступило
3 VII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

* Н. Н. Семенов, Acta Physicochimica URSS, 18, 93 (1943). * А. Б. Налбанц, ДАН, XLIV, № 8 (1944).

* Как нетрудно видеть из формулы (1), чтобы получить $B = 190$ и для случая проволочки $\Delta = 0,045$ см, достаточно, чтобы давление на нижнем пределе было равно $3,35$ мм вместо $3,1$ мм, наблюдаемым на опыте. Такое расхождение (7%) лежит в пределах погрешности опыта.

Нижний предел воспламенения $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при $T = 464^\circ\text{C}$

| Диаметр проволоки Δ в см | Нижний предел воспламенения p_1 в мм |
|---------------------------------|--|
| 0 | 0,95 |
| 0,2 | 4,20 |
| 0,1 | 3,80 |
| 0,045 | 3,10 |