

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Академик Н. Н. СЕМЕНОВ

**К ВОПРОСУ О ТРЕХ ПРЕДЕЛАХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ**

В 1926—1934 гг. советские физико-химики открыли разветвленные цепные реакции и развили их теорию (1). В основе лежали открытые ими новые факты в области явления пределов воспламенения в кислороде паров фосфора, серы, окиси углерода, водорода и т. п.

В качестве одного из наиболее характерных для цепного воспламенения явлений можно отметить наличие так называемого полуострова воспламенения в плоскости  $p, T$  (см. рис. 1, где заштрихована область воспламенения). Цепная теория полуострова воспламенения была дана Н. Н. Семеновым в 1934 г. (1). Линия  $abc$  полуострова определяется квадратным уравнением или (в зависимости от условий обрыва цепи) кубическим уравнением, имеющим 2 положительных корня при  $T > T_k$  и ни одного при  $T < T_k$ .

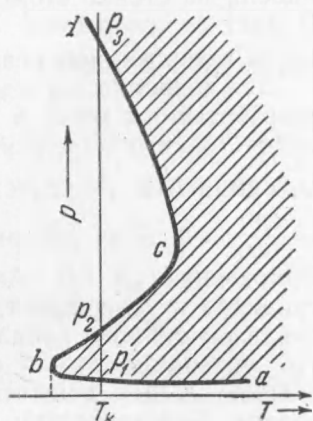


Рис. 1

Каждой температуре (при  $T > T_k$ ) отвечают два предела: нижний  $p_1$  (ниже которого воспламенения нет) и верхний  $p_2$  (выше которого воспламенения тоже нет).

Во многих случаях наблюдается еще и третий предел (линия  $cd$ ), расположенный значительно выше  $p_2$ . Мы считали, что этот предел является по своей природе тепловым (1,2). Действительно, во многих случаях при значительном повышении давления над верхним пределом возникает реакция, скорость которой растет с давлением, что неизбежно должно привести к тепловому воспламенению при повышении давления. Таким образом, третий предел получил естественное объяснение.

В 1938 г. Льюис (3) дал цепную теорию третьего предела для случая реакции водорода с кислородом. Из нашего анализа этой работы, однако, было ясно, что цепное воспламенение на третьем пределе может осуществиться лишь при очень специальных условиях, отнюдь не как общее явление.

В 1943 г. Н. С. Акулов (4) попытался дать общую теорию цепного воспламенения на третьем пределе. Однако в основе его теории лежало никак им не обоснованное и противоречащее кинетическим представлениям предположение о том, что разветвляемость цепи растет с давлением по закону  $a_0 + a_1 p^2$ .

В статье 1945 г. Н. С. Акулов (5) дает другой путь объяснения цепного третьего предела. Критикуя свою предыдущую работу, он пишет: «При прежнем методе нам приходилось для случая больших  $S$  дополнительно принимать одно недоказанное предположение относительно квадратичной зависимости фактора разветвления от концентрации. В новом методе к этому не приходится прибегать».

Акулов выбирает довольно необычный тип цепной реакции, характеризующийся тем, что одна из реакций продолжения цепи идет термолеккулярно в объеме и параллельно на стенке с выбросом нового радикала в объем. Обрыв цепей происходит на стенках.

Для конкретности эта схема записывается Акуловым для реакции окисления сероводорода и приводит к следующим трем кинетическим уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{d(O)}{dt} &= - [k_{11}(H_2S)C + k'_{11}\sigma](O) + k_{12}(O_2)(SO) + k_{13}(O_2)(S), \\ \frac{d(SO)}{dt} &= - k_{12}(O_2)(SO) + k_{13}(O_2)(S), \\ \frac{d(S)}{dt} &= [k_{11}(H_2S)C + k''_{11}\sigma](O) - [k_{13}(O_2) + k'_{13}\sigma](S). \end{aligned}$$

Здесь (O), (S), (SO), (H<sub>2</sub>S), (O<sub>2</sub>) — концентрации соответствующих атомов, радикалов и молекул; C — концентрация исходной горючей смеси, C = (H<sub>2</sub>S) + (O<sub>2</sub>); σ — отношение поверхности сосуда к объему. Гибель на стенке атомов S идет со скоростью k'\_{13}σ(S) и гибель атомов O идет со скоростью λ\_{11}σ(O) = (k'\_{11} - k''\_{11})σ(O), где k''\_{11}σ(O) есть скорость гетерогенной реакции O + H<sub>2</sub>S<sub>пов</sub> = H<sub>2</sub>O + S<sub>об</sub>.

Для решения системы уравнений Акулов применяет (без ссылки) разработанный мной в 1943 г. метод (6). Сейчас для нас интересно лишь то, что уравнение пределов определяется равенством нулю детерминанта A системы алгебраических уравнений  $\frac{d(O)}{dt} = \frac{d(SO)}{dt} = \frac{d(S)}{dt} = 0$ . Этот детерминант выписан в статье Акулова в формуле (9).

Приравнявая A = 0, Акулов получает уравнение для определения пределов и утверждает, что оно дает три корня, отвечающих трем пределам цепного воспламенения. На самом же деле можно показать, что уравнение это в случае Акулова никогда не может дать трех положительных вещественных корней, но всегда лишь один такой корень. Действительно, деля A на k\_{12}(O\_2), получаем из формулы (9) статьи Акулова уравнение пределов в виде

$$\begin{aligned} \frac{A}{k_{12}(O_2)} &= k_{11}k_{13}C(O_2)(H_2S) + (2k''_{11} - k'_{11})k_{13}\sigma(O_2) - \\ &- k_{11}k'_{13}\sigma C(H_2S) - k'_{11}k'_{13}\sigma^2 = 0. \end{aligned}$$

Полагая C = p; (O<sub>2</sub>) = p(1 - γ), (H<sub>2</sub>S) = pγ, после деления на коэффициент при p<sup>3</sup> получаем

$$p^3 - bp^2 + cp - d = 0,$$

где

$$b = \frac{k'_{13}\sigma}{k_{13}(1-\gamma)}, \quad c = \frac{(2k''_{11} - k'_{11})}{k_{11}\gamma}\sigma, \quad d = \frac{k'_{11}k'_{13}\sigma^2}{k_{11}k_{13}\gamma(1-\gamma)},$$

откуда

$$bc = \frac{2k''_{11} - k'_{11}}{k'_{11}}d = \frac{k'_{11} - \lambda'_{11}}{k'_{11} \div \lambda'_{11}}d = \alpha d,$$

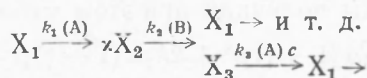
где α < 1.

Таким образом, в уравнении пределов Акулова всегда выполняется неравенство bc < d. Так как d есть произведение трех корней, а bc — произведение суммы корней на сумму их произведений попарно, то при предположении о существовании трех положительных вещественных корней произведение bc должно быть всегда больше d. Условие

$bc < d$  означает, что уравнение никогда не может иметь трех положительных вещественных корней, но лишь один корень\*.

Нет не только трех, но даже обычных двух пределов. Получение Акуловым выражения для периода индукции — формула (11) — также не имеет смысла, ибо в ней стоят мнимые величины.

При обсуждении вопроса обращают иногда внимание на одну более простую схему, иллюстрирующую представления Акулова



С учетом обрыва цепей на стенках эта схема приводит к системе уравнений

$$\frac{dx_1}{dt} = -k_1(A)x_1 + k_2(B)x_2 + k_3(A)cx_3,$$

$$\frac{dx_2}{dt} = xk_1(A)x_1 - (b_2\sigma + k_2(B))x_2,$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_2(B)x_2 - (b_3\sigma + k_3(A)c)x_3.$$

Составляя детерминант и деля его на  $k_1(A)$ , получаем кубическое уравнение пределов:

$$(2x - 1)k_2k_3\gamma(1 - \gamma)p^3 - b_2\sigma k_3\gamma p^2 + (x - 1)b_3\sigma k_2(1 - \gamma)p - b_2b_3\sigma^2 = 0,$$

или, деля на коэффициент при  $p^3$ :

$$p^3 - bp^2 + cp - d = 0,$$

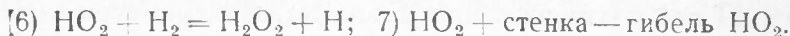
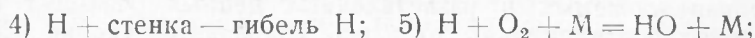
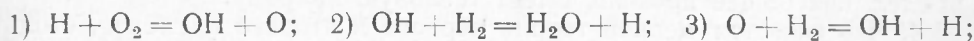
где  $b = \frac{b_2\sigma}{(2x-1)k_2(1-\gamma)}$ ,  $c = \frac{(x-1)b_3\sigma}{(2x-1)k_3\gamma}$ ,  $d = \frac{b_2b_3\sigma^2}{(2x-1)k_2k_3(1-\gamma)\gamma}$ .

Отсюда  $bc = \frac{x-1}{2x-1}d$ . Так как  $x > 1$ \*\*, то  $bc < d$ , и, следовательно,

и это уравнение может иметь не более одного действительного положительного корня.

Встает вопрос, возможен ли вообще третий цепной предел. Ответ таков: да, может, но при очень специальных предположениях о механизме цепной реакции.

Возьмем общую схему окисления водорода, в настоящее время экспериментально обоснованную советскими учеными (?).



Выписывая соответствующую систему четырех уравнений и приравнявая детерминант  $A = 0$ , получаем уравнения пределов:

$$2k_1k_6(O_2)(H_2) + 2k_1k_7(O_2) - k_4k_6(H_2) - k_4k_7 - k_5k_7(O_2)C = 0,$$

\* Мы рассмотрели случай  $2k''_{11} - k'_{11} = k''_{11} - \lambda'_{11} > 0$ , т. е.  $c > 0$ . При  $2k''_{11} - k'_{11} < 0$  и  $c < 0$  (что физически обычно и должно иметь место) два из трех корней отрицательны, что следует из рассмотрения знаков коэффициентов в кубическом уравнении.

\*\* В случае, когда  $x < 1$ , в уравнении коэффициент  $c$  отрицателен, но это означает, что два корня уравнения отрицательны, т. е. опять лишь один предел (если  $x < 1/2$ , то  $c > 0$ , но  $b$  и  $d$  отрицательны, и тогда уравнение не имеет ни одного положительного корня).

или

$$2k_1k_6\gamma(1-\gamma)p^2 - k_5k_7(1-\gamma)p^2 + 2k_1k_7(1-\gamma)p - k_4k_6\gamma p - k_4k_7 = 0^*.$$

Обратим внимание, что это уравнение второй степени, дающее лишь два корня, соответствующие первому и второму пределу. Таким образом, третьего предела в этом случае нет. Однако, если мы положим, что  $\text{NO}_2$  очень хорошо захватывается стенкой и что константа  $k_7$  определяется скоростью диффузии, т. е.  $k_7 = a/p$ , то три предела становятся возможными. Мы получили при этом кубическое уравнение

$$2k_1k_6\gamma(1-\gamma)p^3 - k_5a(1-\gamma)p^2 + 2k_1a(1-\gamma)p - k_4k_6\gamma p^2 - k_4a = 0,$$

или

$$p^3 - \frac{k_4k_6\gamma + k_5a(1-\gamma)}{2k_1k_6\gamma(1-\gamma)}p^2 + \frac{2k_1a(1-\gamma)}{2k_1k_6\gamma(1-\gamma)}p - \frac{k_4a}{2k_1k_6\gamma(1-\gamma)} = 0.$$

Здесь произведение  $bc > d$ , и потому возможность трех корней не исключена.

Возможность эта связана с очень специальными предположениями о константах ( $k_6$  мало,  $k_7$  зависит от  $p$  и т. д.).

Даже в случае реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ , как показали В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян на основе рассмотрения чужих опытов (7) и как особенно ясно показали опыты В. А. Полторака и В. В. Воеводского (8), цепной третий предел реально возникает лишь в случае промывки стенок стеклянного сосуда растворами солей типа  $\text{KCl}$ , что, как известно, сильно повышает вероятность захвата стенкой радикалов. В чистых же сосудах, как это было давно показано Д. А. Франк-Каменецким (9) и как это подтверждено Полтораком и Воеводским, цепное воспламенение на третьем пределе отсутствует и имеет место тепловой взрыв на третьем пределе.

#### Выводы

1. Из трех корней уравнения Акулова (для определения предела) два всегда мнимы (при  $c > 0$ ) или отрицательны (при  $c < 0$ ). Таким образом попытку дать цепную теорию третьего предела следует признать несостоятельной.

2. Третий цепной предел воспламенения, как это показал Воеводский, иногда возможен. Однако можно видеть, что он может возникать лишь как исключение, при очень специальных условиях проведения реакции и лишь для реакции, осуществляющейся при помощи очень редко встречающегося цепного механизма.

3. Причиной распространенности третьего предела является неизбежность теплового взрыва при достаточно высоких давлениях. Третий предел, как общее правило, имеет тепловую природу.

4. Что касается цепной теории первого и второго пределов, столь часто обнаруживаемых в разветвленных цепных реакциях (в виде полуострова воспламенения), то здесь сохраняется теория Семенова (1929—1934 гг.), подтверждаемая и конкретизируемая всем дальнейшим опытом.

Поступило  
26 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934; там же все ссылки на предыдущие работы. 2 Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 23, 251 (1940). 3 Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, 1938, пер. 1948. 4 Н. С. Акулов, ДАН, 39, 239 (1943). 5 Н. С. Акулов, ДАН, 48, 673 (1945). 6 Н. Н. Семенов, ЖФХ, 17, 187 (1943). 7 А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода. Изд. АН СССР, 1949. 8 В. А. Полторака и В. В. Воеводский, ЖФХ, 24, 299 (1950). 9 Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939).

\* Константа  $k_5$  сама зависит от  $\gamma$ , так как в выражение константы тройных соударений входят скорости молекул, различные для  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ .