

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ

**К ТЕОРИИ ТРЕХ ПРЕДЕЛОВ САМОВОЗГОРАНИЯ**

В 1934 г. Н. Н. Семеновым было найдено уравнение двух пределов воспламенения, применимое, однако, лишь для области низких давлений<sup>(3)</sup>. Согласно этому уравнению на диаграмме давление — температура существует полуостров воспламенения, выше которого газовая смесь не воспламеняется. Между тем, опыт показывает, что газовые смеси, в которых развиваются цепные процессы, при высоких давлениях самовоспламеняются. Поэтому возникает вопрос: какова природа этого самовоспламенения? Н. Н. Семеновым было высказано предположение, что природа воспламенения при высоких давлениях не цепная, но чисто тепловая. С нашей точки зрения, если бы это было так, то линия третьего предела воспламенения никогда бы не пересекалась с линией второго предела. Действительно, теория показывает, что на втором пределе (так же, как и на других) скорость реакции крайне мала, в противном случае мы имели бы здесь эффект самовозгорания. Но скорость выше второго предела должна быть (недалеко от него) еще меньше. Поэтому самовозгорание здесь также не может иметь места. Таким образом, точка зрения, что линия третьего предела имеет тепловую природу, приводит к следствию, что эта линия должна идти, не пересекаясь с линией второго предела. Но это противоречит опытным данным.

Попытка дать цепную теорию третьего предела была сделана Льюисом и Эльбе в 1938 г. для реакции  $H_2 + O_2$ <sup>(4)</sup> \*. Однако они не располагали системой уравнений для расчета цепной диффузии \*\*. Вследствие этого, а также вследствие отсутствия достаточных опытных данных, они сами признали решение поставленной ими задачи «почти безнадежно сложным».

В 1942—1943 г. нами впервые было найдено весьма важное уравнение всех трех пределов самовозгорания, применимое как к низким, так и высоким давлениям<sup>(5)</sup>

$$\sum_n (-1)^n a_n p^n = 0, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1)$$

где  $p$  — давление,  $a_n > 0$  — коэффициенты, являющиеся функциями температуры  $T$ , концентрации кислорода  $\gamma$  и диаметра сосуда,  $2R_0$ , которые также были найдены. Это уравнение с большой точностью описывает данные Яковлева и Шанторовича для реакции  $H_2S + O_2$  и другие опытные данные (см. <sup>(12)</sup>, ч. 3).

\* Впервые теоретическое и экспериментальное исследование третьего предела взрывчатости было проведено Д. В. Алексеевым в 1915 г.<sup>(2)</sup>. Им же впервые было предложено уравнение пределов взрывчатости, которое, как легко показать, пригодно для описания двух пределов.

\*\* Такая система уравнений была дана нами только в 1947 г.<sup>(9)</sup>.

При сопоставлении с опытом положение двух точек  $M$  и  $S$ , для которых  $\frac{\partial T}{\partial p} = 0$ , выбирается так, чтобы теоретическая кривая достаточно точно описывала всю совокупность опытных данных. Точки  $M$  и  $S$  на рис. 11<sup>(12)</sup> не являются экспериментальными и нанесены в качестве примера такого рода точек. Положение определяемых таким образом точек  $M$  и  $S$  для различных кривых подчиняется тем закономерностям, которые вытекают из теории (см. табл. 1 стр. 249 нашей книги<sup>(12)</sup>).

Кроме того, нами была обнаружена и на основе данных Яковлева и Шанторовича экспериментально подтверждена связь между вторым и третьим пределами (см. табл. 2 стр. 250 нашей книги).

Эти результаты имеют принципиальное значение, так как позволяют третий предел рассматривать как основной, а полуостров воспламенения как связанную с ним аномальную область, обусловленную ролью стенок сосуда.

В 1945 г.<sup>(7)</sup> мы поставили проблему — путем строгих расчетов найти такую схему цепного процесса, которая приводила бы к уравнению типа (1).

Оказалось, что эта задача не решается однозначно. Как правило, можно указать ряд цепных схем (для конкретной реакции), приводящих к (1). Некоторые из этих схем оказываются недостаточно общими, вследствие чего величина отношения  $\eta = \frac{a_1 a_2}{a_0 a_3}$  оказывается недостаточно точной, и уравнение (1) не имеет трех положительных корней. В связи с этим следует отметить, что теорема Рауса — Гурвица дает следующий критерий для трех корней, имеющих положительные действительные составляющие:  $\eta > 1$ . В случае трех положительных корней условие Рауса — Гурвица должно быть усилено до следующего:

$$\eta > 9. \quad (2)$$

Анализируя с точки зрения этих критериев данные нами примеры цепных схем, мы видим, что  $\eta$  в уравнении, данном в 1945 г., не удовлетворяет условию (2). Это нами было учтено<sup>(8)</sup> в 1946 г., при этом нами была дана более общая цепная схема для реакции  $O_2 + H_2S$ , которая удовлетворяет критерию (2). Этому же критерию удовлетворяет и цепная схема § 48 нашей книги (стр. 217). Действительно, (48, 18) дает

$$\eta = \frac{(1 + \beta) x_1 - 1}{(1 + \alpha) x_1 - 1}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — вероятности образования  $H_2O^*$  за счет распада  $H_2SO_4$  в объеме и на стенках соответственно;  $x_1$  — число возбужденных молекул  $H_2S^*$  за счет  $H_2O^*$ . При этом  $\alpha > 1$ ,  $\beta > 1$  и  $x_1 > 1$ .

Из (3) видно, что при малых  $x_1 - 1$  и  $\alpha$  по сравнению с  $\beta$  критерий (2) выполняется.

Наша теория приводит к следующему принципу нахождения цепных схем, отвечающих реальному развитию цепного процесса. Выписываются все возможные атомы и радикалы из исходных продуктов (например для реакции  $H_2S + O_2$  это будут  $H$ ,  $S$ ,  $O$ ,  $OH$ ,  $OS$ ,  $SH$  и т. д.)\*. Из них составляются различные разветвленные цепные схемы. Для каждой из них находится максимальный корень  $k_m$  характеристического уравнения. Из системы  $(k_m)$  для различных схем выбирается максимальный  $(k_m)_{\max}$ . Полученная таким образом цепная схема и соответствует тому реальному доминирующему цепному процессу, который своим течением «подавляет» конкурирующие с ним другие процессы. Такая

\* При этом необходимо учитывать эффект передачи энергии от возбужденных молекул конечных продуктов молекулам исходных, что ведет к активации их или же диссоциации в зависимости от количества отданной энергии.

программа не может быть однако осуществлена без дополнительных опытных данных об активности различных радикалов. Поэтому приходится удовлетворяться нахождением одного из конкурирующих процессов, который приводит к (1), т. е. принципиальным решением вопроса, что цепные схемы, которые дают (1), действительно существуют и могут быть найдены. Для решения проблем, имеющих практическое значение, вполне достаточно ограничиваться такого рода принципиальным решением вопроса.

В декабре 1951 г. появилась статья Н. Н. Семенова<sup>(11)</sup>, в которой он отмечает, что рассмотренная нами в 1945 г. схема не удовлетворяет критерию  $\eta > 1$ , и отсюда делает вывод о «несостоятельности», по его словам, нашей теории трех пределов. Такой вывод можно объяснить тем, что Н. Н. Семенову осталась, повидимому, неизвестной наша работа 1946 г.<sup>(8)</sup>, так как он о ней не упоминает; между тем в этой работе дана схема, удовлетворяющая не только условию  $\eta > 1$ , но и условию  $\eta_1 > 9$ . Поэтому критические замечания Н. Н. Семенова не соответствуют действительному состоянию нашей теории. Именно, из соотношений, данных на стр. 416 нашей статьи<sup>(8)</sup> (подставляя (4) в (3)) имеем:

$$\eta = \frac{2\alpha_0 K_1'' + (2\alpha_4 - 1) K_1'' - K_1'}{K_1' - K_1''(2\alpha_4 - 1)} \quad (3')$$

Пропорциональная  $K_1''$  вероятность вступления атомов O в реакцию на стенках может быть значительно больше вероятности реакций рекомбинации пропорциональной  $K_1'$ . Поэтому  $\eta$  может быть велико и в результате (2) выполняется. Особенно это видно, например, для случая  $\alpha_4 = 1/2^*$ , где  $\alpha_4$  — вероятность того, что молекула  $H_2O^*$ , образовавшаяся на стенках, вызовет диссоциацию адсорбированной здесь молекулы  $O_2$ . Величина  $\alpha_0$  дает вероятность того, что атом S, образовавшийся в результате распада комплекса  $H_2OS$  на стенках, выйдет в объем. На основании (3) и (3') мы видим, что действительно существует ряд цепных конкурирующих процессов, удовлетворяющих (1) и (2).

Существуют и другие «конкурирующие» цепные процессы. Рассмотрим, например, процессы: 1)  $S + H_2S \rightarrow 2 HS$ ; 2)  $HS + O_2 \rightarrow OH + OS$ ; 3)  $SO + O_2 \rightarrow OO_2 + O$ ; 4)  $OH + H_2S \rightarrow H_2O + HS$ ; 5)  $O + H_2S + M \rightarrow H_2O + S + M$ ; аналогичная реакция идет на стенках с выбросом в объем  $\alpha_0$  атомов S (в среднем  $\alpha_0 \leq 1$ ). Часть HS гибнет на стенках.

Применение указанных нами методов расчета (48, 12) дает  $\eta = \frac{\alpha_0}{1 - \alpha_0}$ . Следовательно, условие  $\eta > 9$  легко может быть выполнено. Итак существует ряд цепных схем, которые приводят к нашему уравнению трех пределов.

Таким образом, все возражения, выдвинутые против нашей теории трех пределов, полностью отпадают.

Данные нами в 1947—1948 гг.<sup>(9)</sup> основные уравнения теории цепной диффузии имеют вид

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = D_i \Delta u_i + \sum_j a_{ij} u_j \quad (4)$$

Отсюда нами было найдено следующее весьма важное условие самовоспламенения (см. (7) и (9)):

\* В [8] член  $K_1''(2\alpha_4 - 1)$  был по недомотру пропущен, что не меняет однако принципиальной сущности выводов.

$$A(\lambda D) = \begin{vmatrix} a_{11} + \lambda_1 D_1 & a_{12} & a_{13} \dots \\ a_{21} & a_{22} + \lambda_1 D_2 & a_{23} \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (5)$$

Для случая, когда  $\lambda_1 D_i = \frac{\sigma_0}{R_0}$ , это условие было найдено нами еще в 1945 г.; для случая  $\lambda_1 D_i = a \frac{D_i}{R_0^2}$  оно было получено на основании (4) в 1947 г. (9).

До наших работ Н. Н. Семенов и его сотрудники В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян и др. пользовались уравнениями типа Шилова — Боденштейна (см. ч. 1 нашей книги (12)). Из них вытекает, однако, не условие (5), но совершенно недостаточное условие стационарности  $A_{\lambda_1=0} = 0$ . Это условие стационарности прежней теории (6) не может быть применено для построения цепной теории горения; в частности оно непригодно для расчета пределов самовозгорания, так как не учитывает роли движения активных центров в пространстве и не учитывает гибель и «рождение» их на стенках сосуда.

Вот почему Н. Н. Семенов и указанные его сотрудники в последние годы широко применяют наши уравнения (4) и вытекающее из них уравнение пределов (5) (однако, без ссылок). Это же мы видим и в статье Н. Н. Семенова (11). Здесь Н. Н. Семенов, применяя наше уравнение (5) (которое он пишет в раскрытом виде для частного случая), в конце статьи ставит своей целью получить наше уравнение трех пределов (1) на примере реакции  $H_2 + O_2$ . Принципиальное решение им этой задачи служит, таким образом, прекрасным подтверждением правильности наших концепций, уравнений и методов.

Это говорит также о том, что решение важнейших проблем современной цепной теории горения не может быть достигнуто без применения основных результатов созданной нами теории цепной диффузии ((12), ч. 2).

Следует отметить, что уравнения (4) можно решать также с помощью приближенного метода Шилова — Семенова, который продискутирован нами в (12), ч. 1. Однако этот метод является значительно менее строгим и менее общим по сравнению с предложенным нами (см. (12), ч. 2). Вот почему методом Шилова — Семенова (см. (1) и (6)) мы никогда не пользовались.

В заключение заметим, что, к сожалению, Н. Н. Семенов не дает сопоставления значений коэффициентов  $a_n$  с опытом. Особенно важно такое сопоставление для зависимости  $a_n$  от  $[O_2]$  и  $R_0$ . Поэтому необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические работы для решения этого вопроса, с последующим сопоставлением теории с опытом, подобно тому, как это было проведено нами для реакции  $O_2 + H_2S$  (см. (12), ч. 3).

Поступило  
14 II 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905. <sup>2</sup> Д. В. Алексеев, О взрывном разложении ацетилен, М., 1915. <sup>3</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. <sup>4</sup> Льюис и Эльбе, Горение и пламя в газах, 1938; перевод 1948. <sup>5</sup> Н. С. Акулов, ДАН, 39, №№ 6 и 8 (1943); 43, № 7 (1944). <sup>6</sup> Н. Н. Семенов, ЖФХ, 19, в. 4 (1943). <sup>7</sup> Н. С. Акулов, ДАН, 48, № 9 (1945). <sup>8</sup> Н. С. Акулов, ДАН, 54, № 5 (1946). <sup>9</sup> Н. С. Акулов, ДАН, 56, № 7 (1947); 59, № 2 (1948). <sup>10</sup> А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, изд. АН СССР, 1949, стр. 24, 25. <sup>11</sup> Н. Н. Семенов, ДАН, 81, № 4 (1951). <sup>12</sup> Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, М., 1951.