Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 3

ФИЗИКА

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ

К ТЕОРИИ ВЗРЫВНЫХ ПРОЦЕССОВ

Современная теория цепных процессов лежит в основе решения ряда актуальных проблем физики и химии. В настоящее время общепринятой является система уравнений цепной диффузии, которая была предложена и исследована нами в 1947 г. ([1,2]). Эти уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = u_{0i} + D_i \operatorname{div} \operatorname{grad} u_i + \sum_j a_{ij} u_j + \sum_{k,\,l} a_{ikl} u_k u_l. \qquad (1)$$

Здесь u_i — концентрация промежуточных продуктов; D_i — коэффициенты диффузии; a_{ij}, a_{ikl} — коэффициенты скорости преобразования активных частиц друг в друга.

В случае линейной задачи, когда квадратичные члены можно опустить, система уравнений решается при помощи экспоненциальных функций путем подстановки рядов типа:

$$u_i = \sum_n c_{in} \psi (x,\ y,\ z)\, e^{k_n t}, \qquad (2)$$

где ψ_n — характеристические функции, зависящие от пространственных координат и от граничных условий.

Через достаточно большой промежуток времени

$$u_i \sim c_{i1} e^{k_{\max} t}, \qquad (2')$$

где $k_{\max}$ — наибольший из k_n.

Экспоненциальное нарастание скорости характерно для линейных цепных процессов. Однако нами была рассмотрена также нелинейная задача, причем впервые было показано, что она приводит к принципиально иным уравнениям кинетики.

Замечательной особенностью нелинейной задачи является возможность особого явления — «скачка скорости», т. е. перехода от медленной, практически незаметной реакции в чрезвычайно короткий промежуток времени к конечной скорости реакции. Это явление мы назвали «автогенезисом взрыва». Этот скачок скорости может возникать через вполне определенное время τ от начала реакции. Проще всего в этом можно убедиться, положив в (1) $a_m \neq 0$, а остальные коэффициенты равными нулю. Тогда

$$\frac{du_1}{dt} = a_{111} u_1^2, \qquad (3)$$

откуда после интегрирования *

$$\frac{1}{u_0} - \frac{1}{u} = at, \qquad (4)$$

* Индексы опущены.

где $u_0 = (u)_{t=0}$. Из (4) следует

$$u = \frac{u_0}{1 - t/\tau}, \tag{5}$$

где $\tau = (au_0)^{-1}$.

Скорость нарастания конечного продукта $d\alpha/dt$ пропорциональна количеству активного продукта u. Таким образом, на основании (5)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\varepsilon_0'}{1 - t/\tau}. \tag{5'}$$

Рассмотрим случай исчезающе малых количеств инициирующего продукта u_0. Тогда в интервале $0 \leqslant t < \tau$ $\lim \varepsilon_0' = 0$ и $\lim d\alpha/dt = 0$, т. е. скорость «в пределе равна нулю». При $t = \tau$ будет иметь место скачок скорости (автогенезис взрыва), который будет тем более резко выражен, чем меньше количество инициирующего продукта u_0, а следовательно и ε_0'. Однако возможно существование и других более сложных нелинейных процессов, также развивающихся по закону типа (5).

Часто встречаются случаи, когда активность промежуточных частиц или растет или убывает в зависимости от числа соударений, которые претерпевают частицы после их возникновения. При экзотермических реакциях частицы конечного продукта M_2^*, возникающие в ходе процесса, сохраняют свою энергию и активность в течение некоторого промежутка времени θ после их возникновения. За это время θ они могут вступить в реакцию с продуктом. В противном случае M_2^* теряют активность за счет изменения скорости или за счет излучения. Рассмотрим цепные процессы для этого случая. Пусть в (1) $a_{11} \neq 0$; $a_{212} \neq 0$, но остальные коэффициенты равны нулю. Тогда

$$\frac{du_1}{dt} = a_{11} \tag{6}$$

и

$$\frac{du_2}{dt} = u_{02}' + a_{212} u_1 [u_2(t) - u_2(t - \theta)]. \tag{7}$$

При этом учтена продолжительность активного состояния M_2^* ($u_2(t)$ — общее количество M_2 в момент t, а $u_2(t - \theta)$ — количество M_2, потерявших, активность к моменту $t - \theta$).

При решении этих уравнений мы должны различать два предельных, принципиально различных случая.

а) Случай автокатализа. Рассмотрим реакцию на протяжении времени $0 \leqslant t < t_m$. Пусть θ больше t_m, т. е., несмотря на соударения, активность продуктов M_2 сохраняется. В этом случае M_2 (независимо от содержания энергии) играют роль активизатора. Покажем, что в этом случае никаких скачков скорости не будет, но получается новый тип кинетики. Действительно, интегрируя (6) при $a_{11} = \text{const}$ и $(u_1)_{t=0} = 0$, на основании (7) получим

$$\frac{du_2}{dt} = u_{02}' + at [u_2(t) - u_2(t - \theta)], \tag{8}$$

где $a = a_{11} a_{212}$. Здесь в результате интегрированья явно вошло время.

Если перед началом реакции количество инициирующих продуктов было равно нулю, то $u_2(t - \theta) = 0$. Таким образом, на основании (8) получаем

$$\frac{du_2}{dt} = u_{02}' + atu_2. \tag{9}$$

Интегрируя, получим (для случая $u_{02}' = 0$)*

$$u = u_0 e^{t/2 at^2}. \tag{10}$$

* Индекс 2 опущен.

Мы видим, таким образом, что реакция имеет более быстрое развитие, чем в случае линейных процессов, но никакого скачка скорости мы здесь не наблюдаем.

б) Случай автогенезиса взрывов. Пусть теперь частицы сохраняют свою активность лишь за время порядка нескольких свободных пробегов. Далее они вступают в реакцию или дезактивируются. В некоторых взрывных процессах время θ порядка 10^{-8} сек. или менее. О скачке скорости можно говорить, если он развивается за время 10^{-5} сек. или даже более. Наблюдаемый период индукции при этом, как правило, значительно больше. Чем больше продолжительность периода индукции τ (который иногда достигает нескольких минут или даже часов), тем более резко может проявляться скачок скорости. Для анализа этого явления возьмем поэтому предельный случай $\theta/\tau \to 0$.

В уравнении (8) получаем

$$\Delta u(t) = u(t) - u(t-\theta) \simeq \frac{du}{dt}\theta. \tag{8'}$$

На основании (8) имеем

$$\frac{du}{dt} = u_0' + gt\frac{du}{dt}, \tag{11}$$

где $g = a\theta$.

Решая (11) относительно du/dt, мы видим, что в этом случае снова может иметь место явление скачка при $t = g^{-1}$, если только количество инициирующих продуктов достаточно мало. В отличие от предыдущего случая, величина периода индукции зависит здесь лишь от физико-химических свойств активных частиц, но не зависит от количества инициирующих продуктов, если только оно достаточно мало. Количество этих продуктов определяет при этом резкость скачка.

Величина скачка здесь получается бесконечно большой вследствие неучета выгорания исходных продуктов. Если в ходе процесса максимальная убыль исходных продуктов равна x_m, то относительное количество прореагировавших продуктов будет равно $\alpha = x/x_m$. Если u_1/u_2 мало, то $u(t) - u(0) = x$. При этом количеством u_1 вследствие малости мы для простоты пренебрегаем. Тогда легко показать ([2]), что с учетом выгорания (а также роли автокатализа) уравнение (8) приобретает вид:

$$\frac{d\alpha}{dt} = [\varepsilon_0 + k\alpha + at\Delta\alpha(t)](1-\alpha), \tag{12}$$

где $\Delta\alpha(t) = \alpha(t) - \alpha(t-\theta)$.

Отсюда для случая (8') имеем уравнение (см. ([4]), гл. 4)

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\varepsilon_0 + k\alpha + gt\frac{d\alpha}{dt}\right)(1-\alpha). \tag{13}$$

Это уравнение мы получили уже в 1940 г. в первом варианте (который принципиально не отличается от второго варианта) (при $k = g$).

Из (13) имеем:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(\varepsilon_0 + \alpha)(1-\alpha)}{\tau - t(1-\alpha)}. \tag{14}$$

Из (14) вытекает возможность замечательного явления внезапного скачка конечной величины $(2/\tau)$ после некоторого периода задержки ([2]). Такое явление действительно наблюдается на опыте. Полученное уравнение оказалось в количественном согласии с результатами большинства опытов Бона и Хилла для окисления этана и для ряда других случаев.

Скачок имеет место только при незначительной величине ε_0. При различных ε_0 на основании (14) получаем семейство кривых, которое ясно

показывает непрерывное увеличение резкости скачка при уменьшении ε_0 (рис. 1).

То же уравнение дает, кроме того, семейство кривых *II* (рис. 1) в отрицательной области, что, естественно, не имеет никакого физического смысла, как это мы часто встречаем в теории уравнения Ван-дер-Ваальса и других уравнений физики и химии.

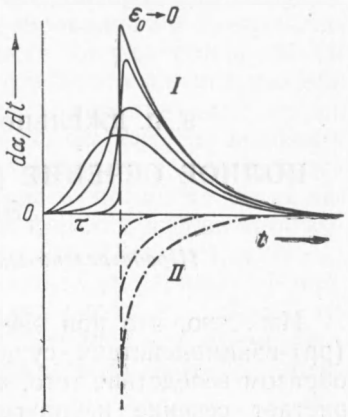


Рис. 1

Заметим, что (вопреки утверждениям некоторых авторов) при $\varepsilon_0 \to 0$ кривые семейства *I* не пересекаются с *II*.

Случай $\varepsilon_0 \to 0$ принципиально отличается от случая $\varepsilon_0 = 0$, ибо при полном отсутствии инициирующих веществ реакция вообще не может развиться. Так, например, из (11) имеем $du/dt = 0$ при $u_0' = 0$. То же самое, т. е. $d\alpha/dt = 0$, мы имеем и в случае (14) при $\varepsilon_0 = 0$. Однако в молекулярных газовых системах молекулы находятся в динамическом равновесии с продуктами их распада, которые могут инициировать цепной процесс. Поэтому в обычных условиях случай полного отсутствия инициирующих веществ $\varepsilon_0 = 0$ практически не реализуется, и мы имеем $\varepsilon_0 \to 0$, т. е. $\lim \varepsilon_0 = 0$ (или же конечные значения ε_0).

В заключение заметим, что уравнение (3) выражает в чистом виде эффект, который Н. Н. Семенов назвал «взаимодействием цепей». Именно, если цепи зарождаются за счет введения начальных центров, то уравнение (95) ([7], стр. 88) имеет вид

$$\frac{du}{dt} = (f - g)\,u, \tag{3'}$$

где при взаимодействии цепей $f = f_0 u$ и $g = g_0 u$ ([7], стр. 111) (u — концентрация активных центров).

Таким образом, уравнение Семенова имеет вид:

$$\frac{du}{dt} = a_{111}\,u^2, \tag{3''}$$

где $a_{111} = f_0 - g_0$. Условие перехода к нестационарному режиму $f_0 = g_0$. В этих условиях уравнение взаимодействия цепей Семенова и уравнение автогенезиса взрывов Акулова идентичны, т. е. уравнение автогенезиса может быть получено и из концепций Семенова.

Поступило
21 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. С. Акулов, ДАН, **56**, № 7 (1947); **59**, № 2 (1948). [2] Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, 1951. [3] Н. С. Акулов, ЖЭТФ, **24**, в. 4, 494 (1951). [4] Н. С. Акулов, Основы химической динамики, 1940. [5] Н. В. Иноземцев, В. К. Кошкин, Процессы сгорания в двигателях, 1949, стр. 136 и др. [7] Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934.