

УДК 541.11.127

ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ И НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Азатян В. В.

Показано наличие обратимой нестационарности твердой поверхности в ходе разветвленно-цепных процессов (РЦП), которая является одним из важнейших факторов, определяющих закономерности этого класса химических реакций. Описаны и систематизированы обнаруженные в последние 10—12 лет общие закономерности протекания РЦП нетепловой природы, обусловленные изменением состояния поверхности и вклада гетерогенных стадий в ходе цепного горения. Обсуждены кинетические модели, учитывающие нестационарность поверхности и неединственность стационарных состояний системы.

Библиография — 111 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	33
II. Общая характеристика методики	35
III. Гетерогенное самоускорение разветвленно-цепных процессов	38
IV. Сорбция компонентов реакционной смеси и ее роль в горении	41
V. Кинетические модели гетерогенного самоускорения разветвленно-цепных процессов и новый тип распространения пламени	46
VI. Пульсирующее цепное горение и нестационарность состояния поверхности	52
VII. Гетерогенное самоторможение разветвленно-цепных процессов	54

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее важных и общих факторов в газофазных цепных процессах является взаимодействие компонентов реакционной смеси с твердыми поверхностями. Это — поверхности реактора, конденсирующихся продуктов реакции, а также различных твердых тел или частиц, вводимых в реакционную среду в тех или иных целях (например, датчиков, порошковых тушителей и т. д.). Гибель активных промежуточных продуктов на твердой поверхности (гетерогенная гибель), приводящая к обрыву реакционных цепей, в существенной мере определяет закономерности цепного процесса, в том числе его кинетику и тепловой режим. Гетерогенный обрыв определяет также величину градиентов концентраций носителей цепей и скорости процесса в целом. Являясь непосредственным каналом отвода энергии из реагирующего газа, гетерогенный обрыв во многом определяет и градиенты температур в реакционной среде.

Теоретическому и экспериментальному изучению цепных процессов при различных режимах гетерогенного обрыва цепей посвящено большое число работ. На основе учета гибели носителей цепей на поверхности реактора теория успешно объясняет такие важные особенности разветвленно-цепных процессов (РЦП), как первый предел самовоспламенения, зависимость предела от размеров реактора, от состава смеси, зависимость кинетики цепного процесса и первого предела от материала стенок реакционного сосуда [1—6]. На измерении первого предела воспламенения основаны методы определения констант скорости гомогенных реакций носителей цепей [7—9] и их гетерогенной гибели (например, [3, 4, 10, 11]).

В ряде случаев на поверхности происходит также и зарождение цепей, т. е. реакция образования активных промежуточных продуктов, в которой принимают участие только исходные, валентно-насыщенные молекулы [1, 3, 12—14]. Авторы работ [12, 14] именно гетерогенным за-

рождением объясняют гетерогенно-гомогенные реакции, наблюдающиеся над некоторыми катализаторами.

Вместе с тем роль поверхности в цепных реакциях выяснена пока очень мало. До последнего времени единственной гетерогенной стадией процесса, протекающей при участии активных промежуточных продуктов, считали обрыв цепей на поверхности. При рассмотрении кинетики цепных процессов (как в теории, так и при обработке результатов эксперимента) общепринятыми были следующие исходные положения, относящиеся к гетерогенным стадиям.

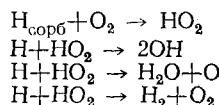
1. Адсорбция носителей цепей тождественна реакции их обрыва. При количественном рассмотрении кинетики процесса, при решении кинетических уравнений, в том числе с помощью ЭВМ, а также при обработке экспериментальных данных принималось, что сорбированные носители цепей немедленно реагируют с тождественными частицами и образуют исходные молекулы. Соответственно свойства поверхности считались неизменными в ходе всего процесса.

2. Гетерогенная гибель носителей цепей является процессом первого кинетического порядка по концентрации этих частиц. Соответственно в кинетических уравнениях цепных процессов гетерогенный обрыв описывали членами, линейно зависящими от концентраций носителей цепей.

3. Было общепринятым, что если первый предел воспламенения стабилен и кинетические кривые концентраций компонентов реакционной смеси воспроизводятся, то коэффициент гетерогенной гибели носителей цепей (вероятность их гибели при столкновении с поверхностью) постоянен в ходе всего процесса. Как известно, при изучении газофазных реакций поверхность реактора предварительно «тренируют» исследуемой реакцией до получения воспроизводимых результатов. Принято было считать, что после достижения воспроизводимости состояния поверхности, эффективность гетерогенного обрыва и коэффициент гибели носителей цепей на поверхности неизменны с начала и до конца цепного процесса. Постоянными считали также эффективность гетерогенной дезактивации возбужденных частиц и коэффициент аккомодации при гетерогенной гибели атомов и радикалов.

Однако исследование РЦП и гетерогенных реакций свободных атомов и радикалов привело нас к выводу о том, что эти исходные положения, вообще говоря, несправедливы [15, 16]. В отличие от общепринятых представлений, оказалось, что в ходе и под влиянием цепной реакции свойства и функции поверхности могут обратимо и сильно изменяться, причем это может не повлиять на воспроизводимость результатов. К изменениям состояния и роли поверхности могут привести следующие факторы, ранее не учитывавшиеся в теории цепных процессов: химическое взаимодействие молекул, атомов и радикалов из газовой фазы с поверхностью; адсорбционная неоднородность поверхности; реакции адсорбата с компонентами из газовой фазы.

В [15, 16] указывалось также на возможность развития реакционных цепей с участием сорбированных атомов и радикалов. Например, для окисления водородсодержащих соединений в этих работах приведены следующие гетерогенные реакции:



Некоторые из этих реакций приводят к переходу носителя цепей в объем. Таким образом, взаимодействие O_2 с сорбированными атомами H и последующие стадии способны привести к развитию цепей, что равносильно уменьшению эффективности гетерогенного обрыва [15, 16].

Поскольку основные закономерности РЦП определяются в основном конкуренцией процессов разветвления и обрыва цепей, то указанные выше гетерогенные процессы и обратимые изменения свойств поверхности должны играть существенную роль в процессе в целом. Даже в том

случае, когда реакция сорбированного носителя цепей с газофазным компонентом не приводит к развитию цепей, а дает конечный продукт, это увеличивает скорость цепного процесса, так как является дополнительным каналом расхода исходного вещества. Очевидно, что гетерогенные реакции атомов и радикалов, приводящие к развитию цепей, могут протекать намного быстрее, чем распад молекул на поверхности, сопровождающийся выходом радикалов в объем. Благодаря своим большим скоростям, реакции типа приведенных в [15, 16] могут играть существенную роль даже в быстрых процессах развивающегося горения.

Следует обратить внимание на то, что до последнего времени при исследовании РЦП большинство количественных измерений в статических условиях относилось к пределам воспламенения и к кинетике реакции над вторым пределом. Между тем существенных изменений свойств поверхности и вклада этих изменений в процесс в целом следует ожидать в первую очередь в режиме горения, в ходе которого образуются большие концентрации активных промежуточных частиц. При рассмотрении экспериментальных данных именно в режиме цепного горения нами были выявлены существенные отклонения от линейной теории (см. ниже).

В [15] при обработке экспериментальных данных работы [17] было обнаружено, что наблюдаемые скорости горения H_2 в несколько раз больше, чем значения, рассчитанные традиционно, без учета обратимого изменения эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе горения. В [15, 16] было показано также, что использованные в [17] и в некоторых других работах для обработки экспериментальных данных уравнения в основном не соответствуют реальному процессу: в большей части условий эксперимента (например, [17]) они однозначно приводят к отрицательным значениям концентраций исходных реагентов. Обусловлено это тем, что указанные уравнения получены методом квазистационарных концентраций без учета гомогенного нелинейного обрыва цепей.

Проведенные впоследствии эксперименты показали, что изменение свойств и роли поверхности в ходе цепного горения и существенное влияние этих изменений на цепной процесс является важным и общим свойством всего класса разветвленно-цепных реакций. Ниже описаны основные результаты работ, в которых были обнаружены и исследованы ранее неизвестные общие закономерности разветвленно-цепных реакций, а также выявлена важная роль обратимой нестационарности свойств и функций поверхности в указанных процессах.

II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДИКИ

Эксперименты в большинстве случаев проводили в статических условиях на вакуумных установках, в основном стандартных для кинетического эксперимента. Применили комплексную методику одновременной скоростной регистрации различных характеристик реакционной смеси и процесса: давления смеси, концентрации отдельных компонентов с помощью абсорбционной спектроскопии, интенсивности хемилюминесценции и при необходимости также температуры [18—23]. Приготовленную заранее реакционную смесь из перепускного объема быстро напускали в откачанный реактор, находящийся при заданной температуре¹. С момента напуска и до конца опыта с помощью осциллографа регистрировали указанные выше различные характеристики реакционной системы. После опыта с данной порцией газа реактор откачивали. Степень откачки (до $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) и время откачки (3 мин после достижения давления $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст.) в серийных измерениях поддерживали постоянными.

Наряду с обычными для кинетического эксперимента вакуумными установками со смазываемыми кранами использовали также высокова-

¹ При исследовании окисления паров фосфора рабочую смесь составляли в реакционном сосуде [21].

куумную установку, на которой краны со смазкой были заменены металлическими вакуумными вентилями-кранами (без смазки). Система откачки была отделена от остальной части установки указанными вентилями и двумя ловушками, расположенными последовательно и охлаждаемыми жидким азотом. При этом на установке с металлическими бессмазочными кранами в обеих ловушках газ контактировал только с холодными стенками (так называемые ловушки без горячей стенки) [23]. На стандартных для кинетического эксперимента установках со смазываемыми кранами использовали высоковакуумные смазки Apiezon-N (давление насыщенного пара 10^{-9} мм рт. ст.) и иногда Merk (силиконовая, 10^{-6} мм рт. ст.). В некоторых сериях опытов использовали также отечественную вакуумную смазку (ГОСТ 380183-75). Методика эксперимента подробно описана в работах [18—26]. При проведении процесса в одном и том же реакторе и при одинаковых начальных условиях результаты измерений совпадали, независимо от марки используемой смазки. Как показывают данные работы [23], результаты изучения РЦП в данном реакторе даже в кинетической области обрыва цепей и вблизи первого предела воспламенения не зависят от того, находится ли реактор на обычной вакуумной установке со смазываемыми кранами или на установке, где используются металлические высоковакуумные краны без смазки.

В большинстве исследований этого цикла в первую очередь ставилась цель выяснить, можно ли описать цепное горение на основании указанных выше общепринятых представлений о роли поверхности, о характере гетерогенных реакций носителей цепей и о постоянстве эффективности гетерогенного обрыва в ходе горения. Наряду с различными другими кинетическими характеристиками РЦП использовалось одно из наиболее основных свойств этого класса реакций, заключающееся в том, что цепное горение развивается (самоускоряется) только до тех пор, пока скорость разветвления цепей больше скорости их обрыва. При гетерогенном обрыве это условие самоускорения процесса, как известно, определяется неравенством [1—6]:

$$2k_p[B] > k_{ret} \quad (1)$$

где k_p — константа скорости разветвления цепей; $[B]$ — концентрация исходного реагента, участвующего в процессе разветвления; k_{ret} — «константа» скорости гетерогенного обрыва.

Видно, что если начальная концентрация исходного молекулярного вещества B превышает его концентрацию на нижнем пределе воспламенения, например на 2%, то в отсутствие заметного саморазогрева реакционной смеси и положительного взаимодействия цепей непосредственно после выгорания этих 2% избытка вещества над пределом скорость разветвления станет меньше скорости обрыва. В результате этого самоускорение горения, а затем и само горение вскоре прекратятся. Но это справедливо только в том случае, если k_{ret} в ходе горения постоянна, как это считали ранее. Если же вместе с концентрацией вещества B уменьшается и «константа» k_{ret} , то очевидно, что после выгорания избыточного по сравнению с пределом воспламенения количества исходного реагента процесс разветвления еще некоторое время останется быстрее обрыва и соответственно самоускорение горения продолжится. В этом случае процесс горения перестанет самоускоряться лишь при более глубоких степенях выгорания. Таким образом, если эффективность гетерогенного обрыва в ходе горения уменьшается, то наблюдаемые выгорания к концу реакции должны быть больше, чем те, которые имели бы место при неизменной эффективности обрыва на поверхности или в отсутствие гетерогенного разветвления цепей.

Из (1) очевидно также, что если в ходе горения величина k_{ret} , наоборот, растет, т. е. если эффективность обрыва увеличивается, то самоускорение цепного процесса прекратится раньше, чем уменьшающаяся концентрация исходного реагента достигнет значения, соответствующего первому пределу воспламенения. Уменьшится также конечно выгорание.

Конечное выгорание определяется как доля исходного вещества, израсходованного к концу горения:

$$\eta_{\infty} = \frac{[B]_0 - [B]_{\infty}}{[B]_0}$$

где $[B]_0$ и $[B]_{\infty}$ — концентрации исходного реагента в начальный момент и к концу горения соответственно.

Первый предел самовоспламенения (P_1) — это среднее значение между двумя соседними начальными давлениями (P_0), при меньшем из которых нет воспламенения, а при большем газ самовоспламеняется. Воспламенение регистрировалось по хемилюминесценции и по самоускоряющемуся изменению давления смеси, вызванному изменением числа молей газа в замкнутом объеме в результате реакции. При окислении силана, паров фосфора и распаде NCI_3 воспламенение регистрировалось также по самоускоряющемуся уменьшению интенсивности поглощения света соответствующей длины волны исходным реагентом. Дополнительным контролем точности измеренного предела воспламенения является то, что при приближении начального давления к пределу сверху период индукции воспламенения круто растет, стремясь к бесконечности [19, 25].

На основании стехиометрии брутто-процесса выгорание легко определяется по начальному и конечному давлениям. Например, из уравнений брутто-процессов $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ видно, что уменьшение числа молей O_2 к концу горения равно уменьшению числа молей всей смеси:

$$\Delta[\text{O}_2]_{\infty} = \Delta[M]_{\infty} \quad (2)$$

где M — любой компонент смеси, индекс ∞ относится к концу горения. Поэтому степень превращения O_2 (выгорание) можно определить по общему давлению смеси. В случае стехиометрической смеси имеем:

$$\eta_{\infty}^{\text{эксп}} = \frac{(\text{O}_2)_0 - (\text{O}_2)_{\infty}}{(\text{O}_2)_0} = 3 \frac{P_0 - P_{\infty}}{P_0} \quad (3)$$

В [19, 27, 28] показано, что образующиеся пары воды в ходе горения в заметной мере поглощаются некоторыми поверхностями. Для правильного определения конечной степени превращения (выгорания) в таких процессах предложена [19, 25] методика, по которой после прекращения горения пары воды вымораживаются, и затем регистрируется остаточное давление в системе. При этом экспериментальная величина выгорания определяется выражением:

$$\eta_{\infty}^{\text{эксп}} = \frac{P_0 - P_{\infty}^{\text{в}}}{P_0} \quad (4)$$

где $P_{\infty}^{\text{в}}$ — давление после вымораживания паров воды.

В процессах окисления силана, паров фосфора и распада треххлористого азота величину $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ определяли также методом абсорбционной спектроскопии [19, 20—22, 26].

В области первого предела воспламенения и при температурах, значительно превышающих температуру мыса полуострова воспламенения, гетерогенный обрыв становится фактически единственным путем обрыва реакционных цепей. Кроме того, низкие концентрации реагентов вблизи первого предела воспламенения и относительно большие времена горения уменьшают саморазогрев и роль тримолекулярных реакций в большинстве опытов. В кинетической же области процесса обрыва цепей саморазогрев и тримолекулярные реакции практически отсутствуют [19]. Все это упрощает трактовку результатов и позволяет сделать однозначные выводы из экспериментальных данных.

III. ГЕТЕРОГЕННОЕ САМОУСКОРЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

На рис. 1 представлены осциллограммы одной из серий опытов с гремучей смесью при различных начальных давлениях в кварцевом сосуде диаметром 5,5 см, поверхность которого была промыта плавиковой кислотой и обработана вспышками изучаемой смеси до стабилизации значения предела воспламенения и достижения воспроизводимости кинетики горения [19, 25]. Осциллограммы хемилюминесценции на рис. 1 не приведены. Номера кривых соответствуют последовательности опытов. Количественную воспроизводимость иллюстрируют кинетические кривые 2 и 6. Вследствие низких давлений и относительно высоких температур в этих опытах скорость гетерогенной гибели атомов Н более чем в 150 раз превышает скорость тримолекулярной реакции (VI)²:



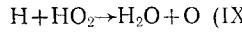
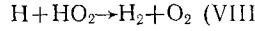
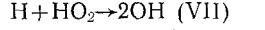
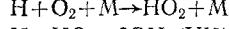
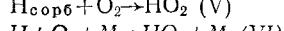
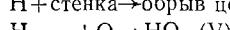
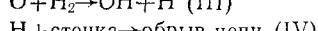
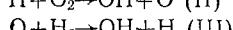
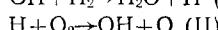
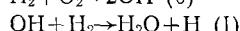
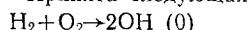
Следовательно, с высокой точностью можно не учитывать реакцию (VI) и реакции тех радикалов HO_2 , которые образуются в этой тримолекулярной стадии. Поскольку время реакции намного больше времени теплоотвода (более чем в 10^5 раз), то отсутствует также саморазогрев [19].

На рис. 1 видно, что предел самовоспламенения P_1 находится между начальными давлениями опытов 4 и 5, причем, например, в опыте 4 величина P_0 и, значит, величина $[O_2]_0$, превышают предельное значение ча-~2%. Если бы эффективность гетерогенного обрыва (k_{ret}) по ходу горения не уменьшалась, то сопровождающее реакцию падение давления в опыте 4 должно было бы прекратиться еще до достижения пунктирной линии, т. е. до P_1 . Однако, как это видно из осциллограммы опыта 4, падение давления вблизи предела воспламенения не только не прекращается, а наоборот, продолжает ускоряться, даже под пределом непосредственно отражая тот факт, что скорость разветвления продолжает превалировать над скоростью обрыва цепей. Поскольку саморазогрев и чисто гомогенное положительное взаимодействие цепей отсутствуют, то это преобладание разветвления над обрывом может иметь место только в результате уменьшения k_{ret} в ходе горения. Об уменьшении эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе горения свидетельствует также тот факт, что горение прекращается только после выгорания нескольких десятков процентов O_2 , т. е. на порядок больше, чем следовало бы ожидать без учета уменьшения эффективности гетерогенной гибелиносителей цепей.

В таблице приведены результаты другой серии опытов. Видно, что воспламенение или отсутствует (опыты 3, 9) и соответственно нет выгорания, или, если воспламенение произошло (опыты, 1, 2, 4—8), то воспроизводимо выгорают десятки процентов смеси, даже если начальная концентрация превышает предел воспламенения на 2%. Таким образом, и в этой серии опытов при P_0 , близких к P_1 , выгорание на порядок больше, чем имело бы место при постоянной эффективности обрыва цепей.

Из теории РЦП известна [3] следующая формула, связывающая концентрацию атомов водорода в изотермическом пламени смеси H_2 с O_2

² Принята следующая нумерация элементарных стадий окисления водорода:



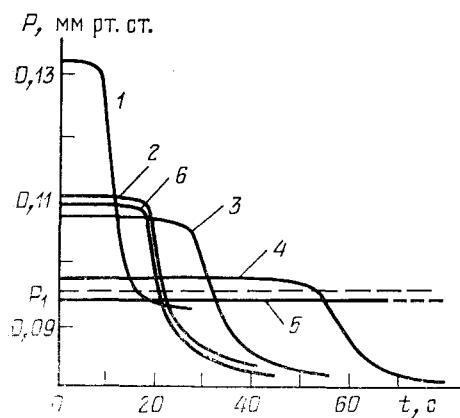


Рис. 1

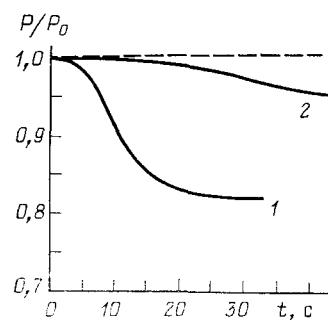


Рис. 3

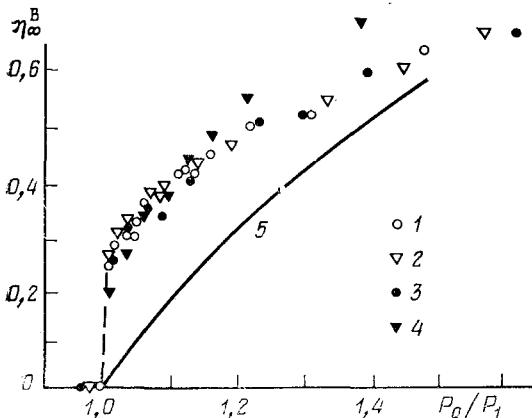


Рис. 2

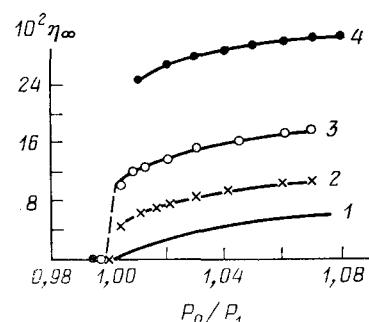


Рис. 4

Рис. 1. Осциллографммы изменения давления в процессе горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 743 K и различных начальных давлениях ($P_1 = 0,095\text{ mm rt. st.}$) [19, 25]

Рис. 2. Зависимость конечной степени превращения при 743 K смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ в кварцевом сосуде диаметром 5 см, промытом плавиковой кислотой; 1, 2 — реактор на установке с бесмазовыми вентилями, диффузионный насос: 1 — масляный, 2 — ртутный; 3, 4 — реактор на обычной вакуумной установке со смазываемыми кранами, масляный диффузионный насос; 5 — расчет по уравнению (6) [23]

Рис. 3. Кинетика расходования O_2 в гремучей смеси, зарегистрированная экспериментально (1) и рассчитанная (2) на ЭВМ по схеме реакции (0)—(IV) при постоянной κ_4 ($P_1 = 0,105\text{ mm rt. st.}$). Приведены участки кривых после периодов индукции [29]

Рис. 4. Зависимость конечного выгорания O_2 в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2 + n\text{H}_2$ [32]; 1 — результат решения системы уравнений для $n = 2\%$; 2, 3 и 4 — результат эксперимента для $n = 1, 2$ и 3% соответственно; 723 K

со степенью превращения:

$$\frac{[\text{H}]}{[\text{O}_2]} = \xi = 2\eta + 2 \frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \eta) \quad (5)$$

Это выражение получено на основе общепринятой схемы горения водорода:



и не учитывает изменений механизма реакции, свойств поверхности и эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе горения. В выражении (5) отношение P_1/P_n заменяет собой отношение $k_4/2k_2[\text{O}_2]_0$, где k_2 и k_4 —

Конечные степени превращения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при различных ее концентрациях
 $(P_1=0,097 \text{ мм рт. ст.}, \text{кварцевый реактор, промытый HF; } T=743 \text{ K})$
[19, 25]

Номер опыта	$P_0, \text{мм рт. ст.}$	$\eta_{\infty}^{\text{эксп.}}, \%$	P_0/P_1	Номера опыта	$P_0, \text{мм рт. ст.}$	$\eta_{\infty}^{\text{эксп.}}, \%$	P_0/P_1
1	0,103	39	1,06	6	0,133	50	1,33
2	0,099	37	1,02	7	0,103	38	1,06
3	0,095	0	0,98	8	0,099	37	1,02
4	0,099	37	1,02	9	0,095	0	0,98
5	0,160	55	1,65				

константы скорости реакций (II) и (IV). При этом принято, что величина k_4 неизменна в ходе горения, как и величина k_2 .

Из уравнения (5) видно, что после завершения горения, т. е. когда $\xi=0$, конечная степень превращения определяется выражением:

$$\eta_{\infty} = -\frac{P_1}{P_0} \ln(1 - \eta_{\infty}) \quad (6)$$

Это выражение связывает η_{∞} только с давлениями P_0 и P_1 , измеряемыми в той же серии опытов и относящимися к начальному моменту процесса. Из рис. 2 видно, что формула (6) не описывает ни большие выгорания, ни их скачкообразный рост непосредственно над пределом, ни последующее резкое ослабление зависимости $\eta_{\infty}^{\text{эксп.}}$ от P_0/P_1 , имеющее место, несмотря на наличие десятков процентов непрореагированного вещества.

Общепринятые ранее представления о неизменности свойств и о роли поверхности в ходе РЦП не позволяют описать также наблюдаемое развитие цепного процесса во времени при любых детектируемых выгораниях (рис. 3). Сравним также наблюдаемую максимальную скорость цепного изотермического горения с расчетной величиной, полученной в традиционном допущении о протекании на поверхности только обрыва цепей с неизменной «константой» скорости. Как известно, в системе, где началось горение, исходные вещества расходуются практически только в реакциях с носителем цепей. Действительно, в периоде индукции, т. е. когда концентрация носителей цепей мала, скорость процесса практически равна нулю (см. рис. 1). Поэтому в режиме горения реакцией молекул H_2 и O_2 между собой можно пренебречь. Максимальная скорость цепного горения равна

$$w_{\max} = - \left| \frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right|_{\max} = k_2 [\text{H}]_m [\text{O}_2]_m \quad (7)$$

где t — время, $[\text{O}_2]_m$ и $[\text{H}]_m$ — концентрации O_2 и атомарного водорода в момент максимальной скорости РЦП. Очевидно, что

$$w_{\max} < k_2 [\text{H}]_{\max} [\text{O}_2]_0 \quad (8)$$

где $[\text{H}]_{\max}$ — максимальная концентрация атомов H , $[\text{O}_2]_0$ — начальная концентрация O_2 . Из (5) легко получается следующее выражение для $[\text{H}]_{\max}$ [19]:

$$\frac{[\text{H}]_{\max}}{[\text{O}_2]_0} = \xi_{\max} = 2 \left(1 - P_1/P_0 + \frac{P_1}{P_0} \ln \frac{P_1}{P_0} \right) \quad (9)$$

Подставив отсюда значение $[\text{H}]_{\max}$ в (7), для условий, например опыта 3 (рис. 1) ($P_0/P_1=1,12$) и используя рекомендуемую в [30]³ величину $k_2 = 2,2 \cdot 10^{14} \exp(-70640/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$, получаем расчетное значение $k_2 [\text{H}]_{\max} [\text{O}_2]_0 \approx 10^{13} \text{ молекул}/\text{см}^3 \cdot \text{с}$ (т. е. $7,7 \cdot 10^{-4} \text{ мм рт. ст}/\text{с}$). Это в ~ 4 раза меньше экспериментального значения максимальной скорости. В силу неравенства (8) расхождение между расчетом, проведенным без учета изменения $k_{\text{рет}}$ в ходе горения, и экспериментом еще сильнее. Име-

³ Энергия активации в Дж/моль.

ет место также качественное различие между зависимостью ω_{\max} от P_0/P_1 , наблюдавшейся в эксперименте и полученной традиционным расчетом.

Показателем того, что основной причиной «аномальностей» являются гетерогенные стадии, служит не только отсутствие саморазогрева и тримолекулярных реакций, но также и сильная зависимость эффекта аномальности от материала поверхности и от ее состояния. Например, в реакторах из различных образцов кварца различными оказываются не только пределы воспламенения, но также и конечные степени превращения при данном значении P_0/P_1 [19, 25, 31]. В ряде других случаев степени выгорания оказываются практически одинаковыми при существенно различных P_1 [25, 31], т. е. при различных начальных значениях $k_{\text{рез}}$. Над некоторыми поверхностями аномально больших скоростей и выгораний нет, причем это не зависит от величины P_1 .

В отличие от «аномального» характера кинетики развивающегося горения и конечных степеней выгорания поведение системы в периоде индукции количественно описывается известным из [3] выражением, не учитывающим какое-либо изменение величины k_r в ходе процесса. Это также указывает на то, что факторы, вызывающие отклонение кинетики от линейной теории, возникают именно в ходе горения. Здесь, как и в [19, 28], период индукции определяется как время от конца напуска смеси в реактор до момента достижения наибольшей кривизны на кинетической кривой давления.

Гетерогенное самоускорение наблюдается также в процессе окисления CO в присутствии малых количеств H₂ [19, 32, 33]. Например, при величине [O₂]₀, превышающей [O₂]₁ на 2%, смесь 2CO + O₂ + 2% H₂ в изотермическом режиме выгорает на 12% (рис. 4), что в несколько раз больше величины, которая имела бы место при неизменной эффективности гетерогенного обрыва. Аномальность в этом случае выражена особенно сильно, если учесть, что в данном процессе осуществляются длинные цепи с редким разветвлением [8, 34], и условие цепного горения определяется неравенством:

$$2k_2[\text{O}_2] \frac{k_3[\text{H}_2]}{k_3[\text{H}_2] + k_5} \geq k_4$$

где k_5 — константа скорости гетерогенной гибели атомов кислорода. Поскольку наряду с O₂ и CO расходуется также и H₂, являющийся индуктором, то, как видно из последнего выражения, при неизменной эффективности гетерогенного обрыва цепей самоускорение процесса должно было бы прекратиться еще до того, как [O₂] станет равной измеренному предельному значению. Так же, как и в рассмотренных выше примерах окисления H₂, данный процесс протекал изотермично в силу низких давлений и больших времен горения (0,21 мм рт. ст. и ~10 с соответственно).

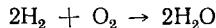
Гетерогенное самоускорение обнаруживают также разветвленно-цепные процессы окисления паров фосфора [19, 21], силана [22], распада треххлористого азота [20, 35].

IV. СОРБЦИЯ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И ЕЕ РОЛЬ В ГОРЕНИИ

Известно, что адсорбционная неоднородность твердой поверхности обусловлена наличием как дефектов структуры адсорбента, так и различного типа поверхностных соединений. В частности, поверхность кварца в рассматриваемых условиях в значительной мере гидроксилирована (см., например, [36—40]), причем эти гидроксильные группы (одиночные, групповые) во многом определяют сорбционные свойства поверхности [36, 37]. При температурах опытов по изучению горения H₂, CO и углеводородов откачка приводит к частичному дегидроксилированию поверхности, как это показывает изучение ИК-спектров поверхностных групп [36, 37]. Напуск же воды над поверхностью приводит к ее регидроксилированию, например, в результате раскрытия силоксановых групп [36, 37]. Сорбция H₂O приводит не только к образованию прочных, «изолированных» друг от друга гидроксильных связей [36, 37]. В рассматрив-

ваемых условиях пары воды заметно хемосорбируются также на ряде других поверхностей, используемых в качестве покрытия в кинетическом эксперименте, в том числе на B_2O_3 [37]; откачка системы приводит к дегидроксилированию поверхности.

Полученные в последние годы экспериментальные данные показывают, что в ходе цепного горения даже при 800—900 К происходит замедленная адсорбция стабильных и лабильных компонентов реакционной смеси. Очевидно, что это сказывается на свойствах поверхности. Например, из стехиометрии процесса



видно, что уменьшение числа молей смеси равно числу молей прореагировавшего кислорода. Поэтому если бы все компоненты смеси оставались в газовой фазе, то в замкнутом объеме к концу горения стехиометрической смеси давление не должно было бы превышать $1/3$ от начального давления. Однако из рис. 5 видно, что например, при горении над MgO давление падает значительно больше: пунктиром показано конечное давление, которое установилось бы при полном выгорании смеси в опыте 1 (рис. 5), если бы не было адсорбции. Поскольку давление смеси меньше давления насыщенных паров H_2O , то конденсации не происходит, и все дополнительное падение давления вызвано адсорбцией. Специальные измерения показывают, что в ходе горения H_2 вблизи первого предела воспламенения над MgO и над кварцем сорбируется $\approx 20 \div 30\%$ образующейся воды [19, 28]. Это сказывается на способности поверхности обрывать реакционные цепи. Очевидно, что наряду с адсорбционной способностью поверхности изменяются также условия миграции частиц на поверхности, т. е. изменяется удельная скорость рекомбинации сорбированных носителей цепей между собой. В тех случаях, когда играет роль механизм Хиншельвуда, это приведет к изменению удельной скорости гетерогенного обрыва цепей. Кроме того, падение давления, вызванное адсорбцией, приводит к дополнительному (и в рассмотренном случае значительному) изменению коэффициентов массо- и теплопереноса. Все это влияет на кинетику РЦП.

На поверхности нержавеющей стали адсорбция паров H_2O намного меньше. Поэтому при одинаковых начальных условиях и одинаковых значениях P_1 над MgO и над нержавеющей сталью кинетика горения различна. Значительная адсорбция галогенводородов, образующихся в реакциях галогенпроизводных соединений, также влияет на эффективность гетерогенного обрыва цепей [41].

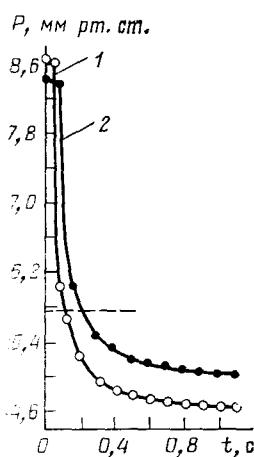


Рис. 5

Рис. 5. Кинетические кривые падения давления в ходе горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при 923 K над MgO ; 1, 2 — опыты при различных начальных давлениях [19]

Рис. 6. Кинетика изменения давления паров P_4 и O_2 при импульсном напуске малых порций O_2 в реактор, поверхность которого обеднена фосфором [21]

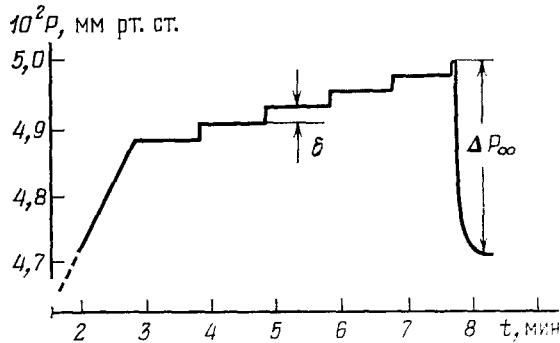


Рис. 6

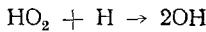
трической смеси падение давления не должно было бы превышать $1/3$ от начального давления. Однако из рис. 5 видно, что например, при горении над MgO давление падает значительно больше: пунктиром показано конечное давление, которое установилось бы при полном выгорании смеси в опыте 1 (рис. 5), если бы не было адсорбции. Поскольку давление смеси меньше давления насыщенных паров H_2O , то конденсации не происходит, и все дополнительное падение давления вызвано адсорбцией. Специальные измерения показывают, что в ходе горения H_2 вблизи первого предела воспламенения над MgO и над кварцем сорбируется $\approx 20 \div 30\%$ образующейся воды [19, 28]. Это сказывается на способности поверхности обрывать реакционные цепи. Очевидно, что наряду с адсорбционной способностью поверхности изменяются также условия миграции частиц на поверхности, т. е. изменяется удельная скорость рекомбинации сорбированных носителей цепей между собой. В тех случаях, когда играет роль механизм Хиншельвуда, это приведет к изменению удельной скорости гетерогенного обрыва цепей. Кроме того, падение давления, вызванное адсорбцией, приводит к дополнительному (и в рассмотренном случае значительному) изменению коэффициентов массо- и теплопереноса. Все это влияет на кинетику РЦП.

На поверхности нержавеющей стали адсорбция паров H_2O намного меньше. Поэтому при одинаковых начальных условиях и одинаковых значениях P_1 над MgO и над нержавеющей сталью кинетика горения различна. Значительная адсорбция галогенводородов, образующихся в реакциях галогенпроизводных соединений, также влияет на эффективность гетерогенного обрыва цепей [41].

Проведенные в [25] специальные измерения в одном из тех кварцевых сосудов, в которых наблюдаются «аномально» большие выгорания, показали, что предварительная сорбция паров воды приводит не увеличению, а к некоторому уменьшению выгорания.

В ряде процессов происходит также быстрая сорбция носителей цепей, не сопровождающаяся их рекомбинацией в ходе процесса. Так, например, при 400—600°C, т. е. при температурах горения H₂, CO и углеводородов, атомы H быстро хемосорбируются на некоторых поверхностях, часто используемых в кинетическом эксперименте (MgO, некоторые типы технического кварца) [19, 25, 42]. В этих опытах атомарный водород получали путем диссоциации H₂ на раскаленной вольфрамовой проволоке (и в некоторых опытах) с помощью высокочастотного разряда. При использованных мощностях тока накала скорость хемосорбции лимитируется скоростью образования атомов H и близка к скорости горения H₂ с O₂ вблизи первого предела воспламенения. В отсутствие O₂ часть атомов остается на поверхности в течение времени, во много раз превышающего время горения H₂ с O₂. Эти результаты находятся в хорошем согласии с известными в литературе данными по адсорбции атомов H на поверхности различных типов кварца, не сопровождающейся немедленной рекомбинацией (см., например, [43—47]). Адсорбционная емкость и скорость адсорбции поверхности MgO в десятки раз выше, чем для поверхности кварца [19, 25, 42].

Обнаружено, также что молекулярный кислород реагирует с адсорбированными атомами водорода [19, 25, 42]. Характеристическое время этой гетерогенной реакции сравнимо со временем горения H₂ с O₂ при аналогичных концентрациях кислорода. Поскольку в эксперименте с искусственно полученными атомами H реактор перед напуском O₂ откачивается, то на поверхности к началу реакции остаются наиболее прочно хемосорбированные атомы H. Очевидно, что в опытах по изучению окисления, например H₂, часть адсорбировавшихся в ходе горения атомов связана с поверхностью слабее и поэтому реагирует с O₂ с еще большей скоростью. Таким образом, хемосорбированные атомы водорода частично участвуют в цепном процессе, как это было предсказано в [15]. Образование радикалов HO₂ в этой гетерогенной реакции наблюдалось, например, в работе [47]. Поскольку, как это указано выше, в режиме горения радикалы HO₂ в основном вступают в реакцию положительного взаимодействия цепей



то в итоге часть сорбированных носителей цепей фактически возвращается в газовую фазу, уменьшая этим эффективность гетерогенного обрыва. Таким образом, предложенный в [15, 16] механизм подтвержден экспериментально в различных работах.

Конечно, взаимодействие O₂ с адсорбированными атомами H — не единственный процесс, изменяющий свойства и роль поверхности в ходе горения. Вместе с тем, наряду с гетерогенным самоускорением, именно реакциями сорбированного атомарного водорода вызвано последействие горения H₂ на окисление CO, несмотря на то, что перед напуском смеси CO с O₂ реакционный сосуд откачивается [19, 48]. То, что наблюдаемое сильное последействие не обусловлено примесью молекулярного компонента, исключается прямыми опытами: напуск в реактор H₂ и даже H₂O с последующей откачкой такой же продолжительности не влияет на горение окиси углерода. С другой стороны, обработка поверхности пламением «сухой» смеси CO с O₂, в ходе которой на поверхности «погибают» преимущественно атомы кислорода, приводит к повышению первого предела воспламенения водорода [11]. Таким образом, обратная связь между состоянием поверхности и газофазным процессом в данном случае проявляется в том, что различные РЦП влияют друг на друга путем изменения свойств поверхности, которая проявляет «эффект памяти».

В ряде РЦП, протекающих при невысоких температурах, важную роль играет также адсорбция исходных реагентов. Окисление паров фос-

фора (P_4) является одним из таких процессов. Исследования этой реакции сыграли существенную роль в становлении и развитии теории разветвленно-цепных процессов. Вместе с тем закономерности и механизм этой реакции выяснены далеко не полностью. Как и при рассмотрении других РЦП, до недавнего времени не учитывали возможность изменений состояния поверхности и изменение эффективности гетерогенного обрыва цепей. В [19, 21, 49] экспериментально показано, что в условиях обычного эксперимента с парами P_4 происходит значительная их адсорбция на стенках реактора и коммуникаций (давление насыщенных паров составляет $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. при комнатной температуре). Показано также, что на адсорбированном фосфоре гибель носителей цепей происходит на 2—4 порядка интенсивнее, чем на стекле и кварце [11, 50]. Отметим, что именно благодаря этому, не известному ранее, изменению эффективности гетерогенного обрыва цепей, присущему обычному эксперименту с парами фосфора, первый предел воспламенения оказался достаточно высоким, чтобы его можно было обнаружить и изучить в классических работах [1, 51, 52].

В [21, 53] с помощью метода ЭПР было установлено, что в ходе горения паров P_4 значительные количества атомов Р и фосфорокисльных радикалов адсорбируются на стенках реактора и не рекомбинируют. Этим в значительной мере определяется стехиометрия газофазного брутто-процесса. Количество указанных атомов и радикалов, «законсервированных» в матрице сорбированных паров фосфора и других компонентов смеси, изменяется по ходу горения. При проведении процесса горения в струе состав сорбированных промежуточных продуктов изменяется вдоль струи.

Влияние сорбированного фосфора на кинетику горения проявляется особенно сильно в условиях, когда поверхность покрыта адсорбатом не полностью. Поскольку при взаимодействии с носителями цепей адсорбированный фосфор расходуется, то в ходе горения уменьшается эффективность обрыва цепей. Поэтому в указанных условиях наблюдаются аномально большие скорости процесса и выгорания [19, 21]. Результаты одного из опытов иллюстрируются на рис. 6. В откаченный реактор напускали пары P_4 до стационарного давления $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (что в 12 раз ниже давления насыщенных паров над твердым белым фосфором). Очевидно, что при таком низком давлении невелика и поверхностная концентрация адсорбированного фосфора, находящегося в равновесии с газовой фазой. После установления указанного давления паров P_4 в реактор медленно вводили O_2 . После достижения давления смеси $4,87 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. дальнейший напуск O_2 производили порциями (8). Давление каждой порции было $2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Как видно из рис. 6, промежутки между импульсами подачи O_2 составляют 1 мин, что намного больше периода индукции воспламенения. Из рис. 6 видно, что, например, в данной серии опытов при $4,98 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. смесь находится под пределом и поэтому нет воспламенения. При добавлении очередной порции O_2 смесь оказывается выше предела и самовоспламеняется. При горении в рассматриваемых условиях гомогенное положительное взаимодействие цепей и саморазогрев отсутствуют [19, 26]. Вместе с тем, как это видно на рис. 6, количество выгоревшей смеси в ~ 15 раз превышает количество O_2 , напущенное в реактор при подаче последней порции, т. е. выгорание на порядок больше, чем начальное превышение O_2 над пределом воспламенения в данном опыте. «Аномально большой» является и максимальная скорость цепного горения.

В появившихся недавно статьях [54—57] одних и тех же авторов сделана попытка отрицать изменение состояния поверхности в ходе горения; эти авторы утверждают, что «аномально большие» выгорания в процессе окисления H_2 являются результатом воздействия некоего ингибитора, выделяющегося из вакуумной смазки кранов. Представленные в этих работах данные показывают, однако, что авторы недостаточно откачивали установку после промывания и перемазывания кранов, в результате чего сорбированный в смазке растворитель десорбировался в реактор:

из приведенных в [56] осциллограмм видно, что в замкнутом реакторе, контактирующем с кранами, при постоянной температуре давление возрастает, несмотря на то, что в реакции H_2 с O_2 число молей уменьшается. Этим постановка эксперимента в работах [54—57] принципиально отличается от опытов всех других авторов, проведенных при той же чувствительности манометра (например [17, 19, 25]). Попаданием в реактор постороннего вещества в опытах [54—57] и его ингибирующим действием в основном обусловлено то, что в [56] при охлаждении отростка реактора жидким азотом смесь, находящаяся первоначально под первым пределом самовоспламенения, воспламенялась. Очевидно, что эти результаты не имеют отношения к работам других авторов, выполненным при соблюдении общепринятых мер предотвращения попадания посторонних веществ в реакционную смесь.

Специальные опыты [23] показывают, что при обычной, достаточно тщательной откачке установки, осуществляющей после перемазывания кранов, охлаждение отростка реактора не приводит к воспламенению смеси, находящейся непосредственно под первым пределом. Кроме того, как показывает рис. 2, при выполнении известных требований методики степень наблюдаемой «аномальности» в данном реакторе не зависит от того, находится ли реактор на установке с металлическими, бессмазочными вентилями (светлые кружки и треугольники), или на обычной для кинетического эксперимента установке со смазываемыми вакуумными кранами (черные кружки и треугольники). То же самое относится к P_1 и к периоду индукции. Результаты измерений совпадают независимо от того, охлаждались ли жидким азотом коммуникации перед перепускным объемом (светлые кружки) или не охлаждались (светлые треугольники), а также от того, каким диффузионным насосом производилась откачка — масляным или ртутным [23].

В [56] ряд опытов проводился при непрерывном охлаждении отростков реактора жидким азотом с целью предотвращения попадания в реактор посторонних веществ из недостаточно откаченной смазки кранов. Приведенные осциллограммы показывают, что во всех этих опытах наблюдаемые максимальные скорости процесса существенно (от двух до двенадцати раз) больше, чем рассчитанные величины, полученные без учета изменения свойств поверхности, т. е. скорости реакции «аномально» велики также в тех опытах работы [56], которые авторы называют чистыми. В [54—56] этот факт остался незамеченным.

Необходимо специально подчеркнуть, что во всех работах методика экспериментов по обнаружению «аномальной» кинетики цепных процессов и использованные вакуумные установки являются стандартными: эта методика и такие установки всегда использовались и используются при изучении газофазных цепных процессов. В частности, по этой методике и в таких же условиях (в том числе при тех же давлениях), что и в [19, 23, 25, 29, 54—57], различными авторами выявлены основные особенности первого предела воспламенения смесей H_2 с O_2 , как модельного РЦП (см., например, [3—5, 10, 58—60]). Поэтому очевидно, что высказанное в [54—57] утверждение об искажающем влиянии вакуумной смазки относится не только к «аномальностям», но также (и в первую очередь) — к общепринятой методике изучения РЦП и ко всем известным их закономерностям, установленным ранее различными исследователями. Как было показано выше, это утверждение авторов [54—57], квалифицирующее общепринятую методику и все полученные с ее помощью результаты, как ошибочные, является результатом того, что они приписывают работам других исследователей отсутствие тщательной подготовки установки к эксперименту, которое имело место в их указанных работах.

Очевидно, что если бы при соблюдении обычных мер обеспечения чистоты реакционной смеси из вакуумной смазки в реактор попадала бы какая-то примесь и влияла бы на цепную реакцию, то не наблюдалось бы большого числа фактов — надежно установленных характерных закономерностей РЦП, известных из курсов химической кинетики и из моно-

графий. Примерами таких закономерностей являются: сильная зависимость P_1 от материала и от состояния поверхности реактора [2—6, 59]; обратная пропорциональность величины P_1 диаметру реактора, в том числе в кинетической области обрыва цепей [10, 58, 60]; количественное согласие между теорией и экспериментом в методе управления воспламенением с помощью металлических стержней [4, 10] и т. д.

V. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ГЕТЕРОГЕННОГО САМОУСКОРЕНИЯ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ И НОВЫЙ ТИП РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

На основе данных по исследованию РЦП, и в том числе по выяснению характера гетерогенных реакций носителей цепей и механизма уменьшения эффективности обрыва на поверхности, в [19, 29] предложены два основных типа кинетических схем, соответствующих гетерогенному самоускорению различных процессов цепного горения. Эти схемы объясняют как пределы воспламенения и периоды индукции, так и кинетику горения, включая зависимость «аномальных» значений $w_{\max}^{\text{эксп}}$ и $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ от начальных условий. Анализ этих схем показывает, в частности, что на ряде поверхностей в определенных условиях осуществляется неединственность стационарных состояний, чем и обусловлены обнаруженные, например, в [19, 23, 25, 32, 61] критические явления внутри области воспламенения.

Первая из этих реакционных схем учитывает реакции газофазных компонентов с сорбированными атомами и радикалами и последующие реакции положительного взаимодействия цепей. В случае, например, модельного РЦП — окисления H_2 , а также горения ряда других водородсодержащих соединений, учет реакции O_2 с сорбированными атомами H и реакций образующихся радикалов HO_2 , предложенных в [15, 19], приводит к следующему выражению для эффективной константы скорости гетерогенного обрыва цепей:

$$k_{\text{рет}} = k_{\text{рет}}^0 \left[1 - \beta \frac{k_7[H]}{(k_7 + k_8 + k_6)[H] + k_{10}} \right] \quad (10)$$

где $k_{\text{рет}}^0$ — скорость захвата атомарного водорода поверхностью при единичной концентрации этих частиц в газовой фазе (удельная скорость); β — доля сорбированных атомов H , образующих с O_2 радикалы HO_2 ; k_7 , k_8 , k_9 , k_{10} — константы скорости приведенных выше реакций (VII)–(X) соответственно.

Вне области воспламенения, а также до начала горения (в период индукции), когда атомов H очень мало, выражение в квадратных скобках в формуле (10) практически равно единице, и поэтому

$$k_{\text{рет}} = k_{\text{рет}}^0$$

Следовательно, в этом случае адсорбированные атомы H не влияют на эффективность гетерогенного обрыва. В ходе развивающегося горения, однако, вследствие сильного роста концентрации атомарного водорода величина $k_{\text{рет}}$ уменьшается, как это видно из (10), и стремится к своему предельному значению:

$$k_{\text{рет}}^r = k_{\text{рет}}^0 \left(1 - \beta \frac{k_7}{k_7 + k_8 + k_9} \right) \quad (11)$$

Верхний индекс « r » указывает, что значение относится к режиму горения.

Очевидно, что это уменьшение эффективной константы скорости гетерогенного обрыва цепей в ходе горения приведет к дополнительному резкому увеличению скорости цепного процесса, концентраций носителей цепей и конечной степени превращения, что и обнаружено нами экспериментально в виде «аномальности» (например, рис. 2). При заданных условиях, в том числе при заданных концентрациях O_2 и H в газовой фазе,

доля сорбированных атомов водорода, способных привести к образованию HO_2 и к развитию цепей, зависит от материала поверхности. Этим объясняется то, что степень отклонения количественно воспроизведимых закономерностей от ожидаемых на основе прежних представлений, т. е. величина «аномальностей», зависит от материала поверхности⁴.

Учет гетерогенного развития цепей позволяет объяснить также обнаруженное резкое ослабление зависимости максимальной скорости и степени превращения от P_0 при повышении начального давления выше некоторого значения (например, рис. 2, 4). Действительно, поскольку обычно при повышении P_0 и переходе через первый предел воспламенения максимальные концентрации носителей цепей возрастают резко, то уже при небольшом превышении начального давления над P_1 атомы Н в процессе горения образуются в таких больших количествах, что происходит заметное уменьшение k_{ret} по описанному выше механизму. Соответственно аномально резко возрастают значения $w_{\text{max}}^{\text{эксп}}$, $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ и $[\text{H}]_{\text{max}}$. При этом из-за значительных концентраций атомов Н даже при P_0 , превышающих P_1 лишь на 1—2%, константа k_{ret} может достигать своего предельного значения, определяемого уравнением (11). Очевидно, что в этом случае при дальнейшем повышении P_0 в каждом данном опыте значение k_{ret} уменьшается до указанного выше одного и того же предельного значения, т. е. на одну и ту же величину. Вследствие резкого роста концентрации носителей цепей при воспламенении уменьшение k_{ret} завершается на самых начальных стадиях горения, и в дальнейшем цепной процесс до своего прекращения протекает с новой, уменьшенной «константой» скорости гетерогенного обрыва, равной k_{ret}^r .

Таким образом, имеются два стабильных значения k_{ret} : одно в стационарном режиме, равное k_{ret}^0 , а другое в режиме горения, определяемое выражением (11). Выше некоторого начального давления P_0^* , находящегося в области воспламенения, при всех значениях P_0 цепное горение протекает с одной и той же стационарной величиной «константы» скорости гетерогенного обрыва — k_{ret}^r , которая заметно меньше начального значения k_{ret}^0 . Поскольку при повышении P_0 выше P_0^* дальнейшего уменьшения k_{ret} не происходит, то соответственно прекращается и «аномально» сильный рост $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$, $w_{\text{max}}^{\text{эксп}}$, $[\text{H}]_{\text{max}}$. Это значит, что зависимости этих величин от P_0 выше указанного начального давления P_0^* в отсутствие других гетерогенных реакций и саморазогрева должны с точностью до поправки на вклад реакции



описываться уравнениями (6), (8) и (9), в которые, однако, вместо изменившегося значения P_1 входит величина, соответствующая установившемуся новому значению k_{ret}^r .

Действительно, как известно [2—6, 59],

$$P_1 = k_{\text{ret}}/2k_2\gamma_{\text{O}_2} \quad (12)$$

где γ_{O_2} — молярная доля O_2 . Поэтому очевидно, что уменьшение k_{ret} до k_{ret}^r приводит к соответствующему снижению предела воспламенения до P_1^r , и фактическими абсциссами измеренных $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ являются не P_0/P_1 , а P_0/P_1^r . Например, на рис. 7 в экспериментальной зависимости степени превращения от P_0/P_1 излом наблюдается при $\eta_{\infty}^{\text{эксп}} = 0,38$. Согласно уравнению (6), такому выгоранию соответствует отношение $P_0/P_1^r = 1,27$ (см. кривую I на рис. 7), что на 25% больше, чем P_0/P_1 , полученное путем деления начального давления на измеренное значение P_1 ; т. е. в ходе горения значения k^r и P_1 уменьшаются на 25%. Увеличив

⁴ В реакции взаимодействия цепей типа (VII) и (VIII) могут вступать радикалы HO_2 , как десорбированные, так и находящиеся на поверхности. Поэтому в общем случае в выражение (10) входит еще одна отрицательная дробь, аналогичная приведенной, которая также увеличивается до своего предельного значения при росте концентрации атомов Н в ходе горения.

поэтому абсциссы измеренных $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ на 25 %, убеждаемся, что все экспериментальные данные ложатся на расчетную кривую, полученную путем решения с помощью ЭВМ системы уравнений, соответствующих совокупности стадий (0)–(IV), (II') (пунктирная линия и все экспериментальные точки на рис. 7, б). В этом расчете использовали известные [30] константы скорости гомогенных стадий; величины k_4 и k_4' определяли из P_1 и P_1' по (12).

Из рассмотренного выше механизма гетерогенных реакций и из уравнения (10) видно, что $k_{\text{рет}}$ может уменьшаться даже в том случае, если удельная скорость захвата этих частиц поверхностью, т. е. $k^0_{\text{рет}}$, не умень-

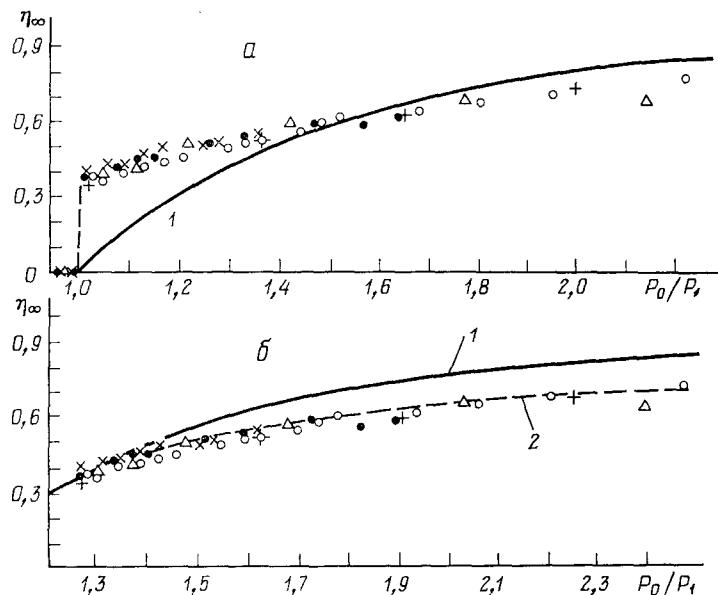
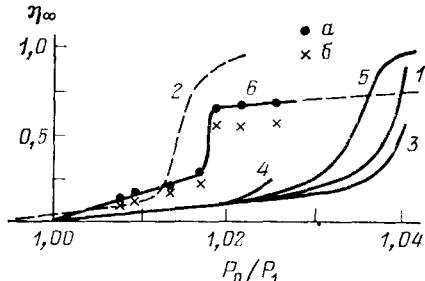


Рис. 7. а — Изменение степени превращения O_2 при варьировании P_0/P_1 в различных сериях опытов при 723 К (различные обозначения точек) и рассчитанные по уравнению (6) (кривая 1); б — те же данные при замене значений P_0/P_1 ; кривая 2 — результат решения на ЭВМ системы кинетических уравнений, соответствующих реакциям (0)–(IV), (II') [19]

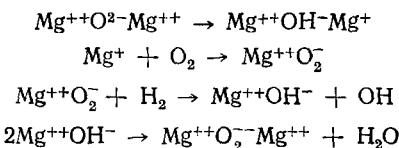
шается. Этим можно объяснить то, что «аномально» большие значения $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$ и $w_{\max}^{\text{эксп}}$ наблюдаются также в случае некоторых поверхностей, на которых адсорбция носителей цепей протекает в диффузионной области (MgO , нержавеющая сталь [19, 28, 61, 62]). На рис. 8 наряду с экспериментальными данными работы [61] приведены также результаты расчета на ЭВМ, проведенного в [63] для начальных условий эксперимента при учете саморазогрева, тримолекулярных реакций и гомогенного взаимодействия цепей, но без учета изменения эффективности гетерогенного обрыва цепей. На рис. 8 различные расчетные кривые соответствуют варьированным значениям расчетных параметров. Пунктирная расчетная кривая получена с использованием увеличенного (по сравнению с рекомендуемым в справочнике [30]) значения константы скорости стадии (VI). При таком значении k_6 расчетный второй предел воспламенения получается более чем вдвое ниже измеренных величин. Видно, что при P_0 , лишь немногого превышающих P_1 , наблюдаемые выгорания значительно больше расчетных. Кроме того, в отличие от результатов расчета [63] на экспериментальной кривой наблюдается резкий, скачкообразный рост $\eta_{\infty}^{\text{эксп}}$, который при повышении P_0 так же резко прекращается, несмотря на то, что при этом десятки процентов исходной смеси остаются непрореагировавшими. Учет реакции O_2 с адсорбированными атомами Н позволяет объяснить наблюдаемые резкие изменения η_{∞} в зависимости от P_0/P_1 (так же, как и при протекании процесса над поверхностью кварца). При одинаковых начальных условиях и равных P_1 над MgO

и над нержавеющей сталью кинетика горения, так же как и степень превращения, различны [19]. Особенности горения над MgO и над нержавеющей сталью и роль нестационарности поверхности в этих условиях обстоятельно рассмотрены в [19, 64]. Наряду с указанной выше значительной хемосорбцией паров воды на поверхности MgO в ходе горения водородсодержащих соединений, сильно влияющей на свойства поверхности, в этих условиях происходит также быстрая хемосорбция атомарного водорода. В [65] указывается, что атомы H , полученные с по-

Рис. 8. Сравнение результатов расчета в [63] (кривые 1—5) и эксперимента [61] (точки и кривая 6); $T=853$ К, сосуд из нержавеющей стали; кривые 1—5 — расчет при различных варьируемых комбинациях констант скоростей; кривую 2 (пунктир) авторы работы [63] сместили по оси абсцисс влево; точки — экспериментальные данные (a — с поправкой на объем коммуникаций [31], b — результаты измерений без этой поправки)



мощью разряда в H_2 , восстанавливают MgO , а в присутствии O_2 происходят реакции:



в ходе которых образуется гидроксильный радикал.

В ряде работ указывается на восстановление кварца атомарным водородом (см., например, [66, 40]), что согласуется с данными работ [19, 42].

Очевидно, что к развитию цепей и к изменению свойств поверхности могут привести гетерогенные реакции не только атомов водорода. Известны реакции окисления с участием кислорода, находящегося в химическом соединении в твердой фазе (например, [66—69]), в том числе анион-радикалов O^- . Выражениями, аналогичными (10), (11), может описываться гетерогенный обрыв цепей также и в других РЦП.

Во многих случаях сорбция газового компонента приводит к структурным изменениям приповерхностного слоя и к фазовым переходам [64, 70—72]; это со своей стороны скажется на кинетике гетерогенных стадий.

В теории цепных процессов считалось, что в отсутствие реакций взаимодействия цепей изменение концентрации активных центров (n) во времени (t) описывается уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + (f - g)n \quad (13)$$

где w_0 — скорость зарождения цепей, f и g — скорости разветвления и обрыва цепей при единичной концентрации носителей цепей (т. е. коэффициенты линейного разветвления и обрыва цепей соответственно); при этом f и g рассматривались как не зависящие от n .

С учетом выражения (11) уравнение, описывающее изменения концентраций носителей во времени, получаем в виде

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + (f - g_0)n + \frac{an^2}{1 + bn} \quad (14)$$

где a и b — комбинации величин k_1 , k_2 , k_3 и β , $g_0 \equiv k_{\text{рет}}^0$. В отличие от (13), уравнение (14) нелинейно по n ; при этом наличие в уравнении (14) положительного члена со степенью величины n , большей единицы, указывает на то, что при достаточно больших концентрациях носителей цепей в

объеме или на поверхности первый предел воспламенения зависит не только от соотношения между f и g_0 , но также и от концентраций носителей цепей, от соотношения параметров, характеризующих гетерогенное развитие цепей и обратимые изменения свойств поверхности.

Из (14) следует, в частности, что путем искусственного увеличения скорости зарождения или за счет предварительной адсорбции носителей цепей можно снизить первый предел воспламенения. Этот вывод подтвержден экспериментально: предварительная адсорбция атомов Н на оксиде магния и на кварце количественно воспроизведимо снижает первый предел воспламенения в реакциях H_2 с O_2 , CO с O_2 [11, 19, 32, 73]. Количественная воспроизводимость результатов показывает, что и в этом случае изменение свойств поверхности под действием активных промежуточных частиц происходит обратимо. Как указано в [19, 32], при горении СО в гетерогенном развитии цепей наряду с атомами Н могут участвовать и атомы О. Развитие цепей, включающие гетерогенные реакции свободных атомов и радикалов, обнаружены также в разветвленно-цепных процессах окисления силана [22], паров фосфора [19, 29], распада NCl_3 [19, 20].

Гетерогенные реакции промежуточных частиц, приводящие в итоге к развитию цепей, могут играть существенную роль также и в распространении пламени. Например, из уравнения (14) видно, что dn/dt возрастает с увеличением n быстрее, чем по линейному закону; это обеспечивает возможность нетеплового распространения зоны горения.

В ряде работ, посвященных распаду и вырожденно-разветвленному окислению органических соединений (например, [47, 74–76]), показано, что адсорбированные осколки молекул, реагируя с O_2 , образуют перекисные радикалы, которые переходят в газовую fazу. В частности, атомарный водород, сорбированный на поверхности реакционной трубы в ходе распада надмуравьиной кислоты, реагирует с O_2 из газовой fazы и образует радикалы HO_2 . Эти радикалы выносятся струей газа из реакционной зоны; их удается конденсировать путем охлаждения и регистрировать методом ЭПР [74]. Предложенный в работе [76] механизм распада надуксусной кислоты включает реакцию O_2 с адсорбированными радикалами CH_3 , частично приводящую к выходу метилперекисного радикала в газовую fazу. Эта реакция, являющаяся аналогом предложенной в [15, 16] реакции O_2 с адсорбированными атомами водорода, также приводит к гетерогенному развитию цепей. В [72, 77, 78] указывалось на образование радикалов OH в результате реакции O_2 с сорбированными атомами Н. В этих работах атомарный водород получали с помощью электрического разряда в H_2 .

Авторы работ [38, 79], обнаружившие реакции сорбированных метильных радикалов с газофазными компонентами в ходе пиролиза органических соединений над кварцем и над MgO , объясняют наблюдаемые ими кинетические закономерности целного процесса на основе реакционной схемы, также включающей гетерогенное развитие цепей. В ряде работ наблюдалась реакция сорбированных атомов водорода с дейтерием из газовой fazы (см., например, [44, 79]). О необходимости учета изменения эффективности гетерогенного обрыва цепей говорится также в [80, 81].

Реакциями сорбированных носителей цепей, по-видимому, следует объяснить обнаруженный в работе [22] своеобразный характер кинетики горения силана с кислородом в замкнутом объеме вблизи P_1 , показанной на рис. 9. Видно, что продолжительность хемилюминесценции после достижения максимума интенсивности в десятки раз больше, чем до максимума. Объяснить эту почти постоянную (и небольшую) скорость горения каким-либо отрицательным взаимодействием трудно, так как известно [82, 83], что в данном процессе, наоборот, важную роль играет положительное взаимодействие цепей. Однозначным показателем этого является обнаруженное в [82] нетепловое распространение пламени в газовой смеси, находящейся вне области самовоспламенения. Поэтому в показанной на рис. 9 кинетике горения, скорее всего, существенное зна-

чение имеет гетерогенное развитие цепей. На это указывает также режим двукратного воспламенения смеси силана с O_2 в замкнутом объеме, зависящий от предварительной обработки поверхности пламенем [22, 82].

В другом типе гетерогенных процессов, приводящих к «аномальному» самоускорению РЦП и к неединственности стационарных состояний, основными факторами являются неоднородность поверхности и расходование ее активных мест в ходе цепного горения. Конкретным примером такого процесса является окисление паров фосфора [29]. Для простоты принято, что гетерогенный обрыв цепей определяют только два типа

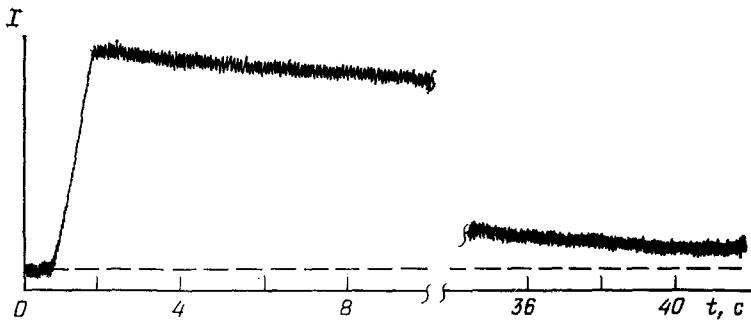


Рис. 9. Оциллограмма, показывающая изменение хемилюминесценции при горении силана в смеси: 8% SiH_4 + 76,5% O_2 + 15,5% He; $T = 473$ K, $P_0 = 0,96$ мм рт. ст. [22]

поверхности: участки, занятые фосфором, на которых, как известно [19, 21], обрыв очень эффективен, и участки, свободные от фосфора. В этом случае для эффективной константы скорости обрыва получается выражение:

$$k_{\text{рет}} = k_c + (k_s - k_c)(1 - b_0) \exp\left(-k \int_0^t n dt\right) \quad (15)$$

где k_s и k_c — «константы» скорости обрыва на активных (занятых фосфором) и неактивных (свободных) участках поверхности, b_0 — доля неактивной части поверхности к началу воспламенения, k — константа скорости расходования активных мест поверхности (в данном случае это расходование сорбированного фосфора) [29]. Из (15) видно, что есть два стационарных значения $k_{\text{рет}}$: в отсутствие горения (до начала горения или вне области воспламенения), т. е. при $t=0, n=0$, получаем значение:

$$(k_{\text{рет}})_{t=0} = k_s(1 - b_0) + k_c b_0 \quad (16)$$

В условиях же начавшегося горения в силу быстрого роста n величина $k_{\text{рет}}$ резко уменьшается, стремясь в пределе к $(k_{\text{рет}})_{\infty} = k_c$. Очевидно, что это уменьшение эффективности гетерогенного обрыва цепей приводит к дополнительному самоускорению цепного процесса и к «аномально» большим выгораниям, наблюдаемым в эксперименте.

Обозначив константу скорости в (16) k_c через g_0 , произведение разностей перед экспонентой — через α и учитывая, что $k_{\text{рет}}$ представляет собой g в уравнении (13), последнее можно записать в виде:

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + \left[f - g_0 - \alpha \exp\left(-k \int_0^t n dt\right) \right] n \quad (17)$$

В отличие от (13), уравнение (17) нелинейно по n и, подобно (14), показывает, что критические условия самовоспламенения зависят от концентрации носителей цепей. Соответственно, РЦП могут проявлять кинетические особенности, характерные для процессов с гомогенным положительным взаимодействием цепей. Уравнение (17), как и (14), показывает, в частности, что возможно нетепловое распространение пламени, выз-

ванное уменьшением эффективности гетерогенного обрыва перед фронтом горения под влиянием носителей реакционных цепей. Это явление действительно было обнаружено нами: в смеси паров P_4 и O_2 , помещенных в длинную трубку и находящихся при давлении под первым пределом самовоспламенения, пробегает изотермическое пламя, если в одном конце трубы пропускается маленькая искра [84]. Специальными опытами было показано, что в этих условиях гомогенное взаимодействие цепей отсутствует, и закономерности распространения пламени зависят от материала и состояния поверхности [21, 26]. В указанных опытах количество адсорбированного фосфора было небольшим, благодаря малым парциальным давлениям, меньшим давления насыщенных паров.

Очевидно, что явление нетеплового «гетерогенного» распространения пламени может иметь место и в других РЦП. В более общем случае изменение эффективности гетерогенного обрыва цепей под влиянием цепного горения может привести к изменению скорости распространения или к изменению длины зоны горения в струе. В связи со сказанным выше «константа» скорости гетерогенного обрыва цепей, входящая в описывающее распространение пламени уравнение, зависит не только от температуры, но и от концентрации носителей цепей.

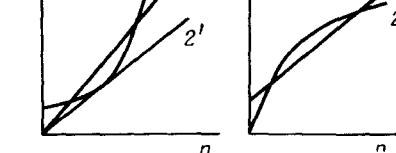


Рис. 10. Зависимость скоростей разветвления (1) и обрыва (2) в случаях, соответствующих уравнениям (14) (а) и (17) (б) [29]

Зависимость скоростей разветвления (1) и обрыва (2) от концентрации активных промежуточных продуктов при гетерогенном развитии цепей и пассивации поверхности (случаи, к которым относятся уравнения (14) и (17) соответственно) представлена на рис. 10. При значениях n , превышающих абсциссу второго пересечения кривых или их касания, разветвление цепей превалирует над обрывом и тем сильнее, чем больше становится n . Это приводит к самовоспламенению смеси, к нетепловому распространению пламени и т. д. Если график обрыва расположен ниже прямой $2'$, смесь самовоспламеняется при любых n .

Математическое описание нетеплового распространения пламени, обусловленного уменьшением эффективности гетерогенного обрыва цепей перед фронтом реакции, приводится в работе [85].

VI. ПУЛЬСИРУЮЩЕ ЦЕПНОЕ ГОРЕНIE И НЕСТАЦИОНАРНОСТЬ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Свообразным проявлением обратной связи между кинетикой и механизмом гетерогенных реакций носителей цепей и газофазного РЦП является режим многократного самовоспламенения в замкнутом объеме вблизи первого предела, обнаруженный и изученный на примерах распада NCl_3 [19, 20], окисления оксида углерода [18, 19, 48], силана [22, 82], паров фосфора [19, 21, 26, 49]. В большинстве опытов концентрации реагентов очень низки, и воспламенение не сопровождается саморазогревом.

Следует отметить, что пульсирующее горение, например, углеводородов и CO , наблюдалось и раньше [86]. Однако давление смеси составляло сотни мм рт. ст., и процесс сопровождался значительным саморазогревом смеси. Исходя из этого, периодические воспламенения в замкнутом объеме связывали с саморазогревом [86—88]. Не исключено, что в определенных условиях саморазогрев действительно является одним из необходимых условий многократного воспламенения [89, 90]. Однако нельзя считать, что для пульсирующего режима саморазогрев необходим во всех случаях. Вблизи первого предела воспламенения закономерности пульсаций в существенной мере определяются реакциями сорбированных носителей цепей, десорбией молекулярных реагентов, измене-

нием эффективности гетерогенного обрыва в зависимости от поверхности и от типа РЦП. В процессах окисления CO, паров P₄ и распада NCl₃ число вспышек при однократном напуске газа в реактор может превысить пятьдесят в зависимости от начальных условий и, в том числе от количества сорбированных носителей цепей.

Решающая роль хемосорбированных носителей цепей, например, в пульсирующем горении CO над поверхностью MgO показана следующим экспериментом [48]. Установлено, что при многократном проведении воспламенения «сухой» смеси CO и O₂ число пульсаций от опыта к опыту уменьшается. Поскольку концентрация исходных реагентов и другие условия во всех опытах неизменны, то сильное уменьшение числа пульсаций является результатом изменения свойств поверхности. Напуск в такой реактор H₂, паров воды (исходные промоторирующие), CO₂ (продукт горения) или смеси H₂ с O₂ при давлении ниже ее первого предела воспламенения с последующей откачкой практически не увеличивает числа вспышек смеси 2CO + O₂, впущенной в реактор после откачки. Если, однако, в этом «истощенном» сосуде проводится 2—3 воспламенения H₂ с O₂, то после откачки картина многократного воспламенения CO восстанавливается. Это показывает, что на поверхности хемосорбируются промежуточные продукты горения — атомы водорода, которые остаются на поверхности частично после откачки и затем при напуске смеси CO с O₂ приводят к ее многократному воспламенению.

Пульсирующее горение CO, например, над MgO объясняется следующим [19]. Как было показано в [11, 91] с использованием ЭПР-спектроскопии, при горении CO в присутствии водорода или паров воды в данных условиях десятки процентов H₂(H₂O) находятся в виде атомов и радикалов. Существенная часть последних погибает на поверхности. При этом, как было сказано выше, за время горения происходит заметная хемосорбция атомов H. В результате реакционная смесь обедняется водородом (водой), который является индуктором данной цепной реакции; это приводит к прекращению горения. Спустя некоторое время индуктор со стенки возвращается в объем (в виде молекул H₂ или H₂O), и когда его концентрация превышает критическое значение, смесь снова воспламеняется. Поскольку при каждой вспышке O₂ и CO частично расходуются, то со временем пульсации затухают.

В определенных условиях в осциллирующем режиме интенсивность вспышек проходит через максимум с увеличением их порядкового номера [19, 20, 21, 92]. Приведенное в [19] объяснение этой закономерности основано на учете изменений периода индукции воспламенения, количества десорбирующегося реагента (исходного вещества, индуктора и др.) и свойств поверхности. С выводом авторов работ [18, 19] о важной роли обратимой нестационарности свойств поверхности в пульсирующем ре-

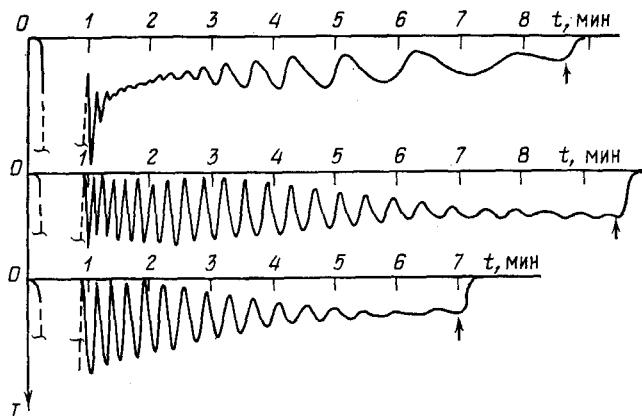


Рис. 11. Многократное воспламенение NCl₃ в смеси с гелием над различными поверхностями; стрелкой указан момент откачки

жиме горения СО находятся в соответствии основные утверждения, имеющиеся в более поздних статьях [80, 81, 93, 94].

На активную роль нестационарности состояния поверхности (в первую очередь за счет изменения концентрации сорбированных на ней носителей цепей) в пульсирующем режиме непосредственно указывают также данные по изучению окисления силана [22, 83]. В этой цепной реакции проявляются и обратимые изменения свойств поверхности, существенно влияющие на ход РЦП, и «эффект памяти» поверхности, и явление гистерезиса.

На рис. 11 приведены осциллограммы изменения интенсивности поглощения света (при длине волны 248 нм) треххlorистым азотом в режиме многократного воспламенения в замкнутом объеме над NaCl. Возрастание концентрации NCl_3 между воспламенениями вызвано его десорбцией. Различие режимов пульсаций в разных опытах обусловлено тем, что предварительная обработка поверхности, в том числе реакциями носителей цепей, проводилась по-разному [20]. Наблюдаемое изменение периода колебаний и глубины выгорания на первой осциллограмме является показателем уменьшения эффективности гетерогенного обрыва цепей в ходе воспламенения.

Как указывается в [19], при изучении пульсирующих режимов РЦП весьма плодотворным может оказаться анализ математических моделей реакций с использованием, в частности, методов теории устойчивости, если при анализе фазовых траекторий учитывать реакции сорбированных носителей цепей; для этого хотя бы одну из осей фазового пространства следует отнести к этим сорбированным частицам.

VII. ГЕТЕРОГЕННОЕ САМОТОРМОЖЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ

В работах [29, 96] отмечалось, что на ряде поверхностей в результате гетерогенных реакций компонентов реагирующей смеси эффективность обрыва цепей может увеличиться (в отличие от описанного выше уменьшения). Указывалось, что в этом случае количественно воспроизведимые в эксперименте величины скоростей и конечных выгораний окажутся меньше, чем значения, рассчитанные по линейной теории, т. е. окажутся «аномально» маленькими. Это гетерогенное самоторможение действительно было обнаружено в [25, 95] на примере горения гремучей смеси над NaCl и над подщелоченным $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

На рис. 12 в качестве примеров приведены осциллограммы, показывающие изменение давления смеси во времени в двух опытах одной из серий при 787 К (кварцевый сосуд диаметром 5,2 см, покрытый хлористым натрием). Давление O_2 на пределе ($P_1(\text{O}_2)$) равно 1,06 мм рт. ст. Таким образом, например, в первом опыте начальное давление кислорода $P_0(\text{O}_2)$ выше, чем $P_1(\text{O}_2)$ на 0,33 мм рт. ст. Это значит, что если бы эффективность гетерогенного обрыва цепей в ходе горения не увеличивалась, то самоускорение процесса прекратилось бы лишь после выгорания этого избыточного над пределом количества O_2 . Поскольку, согласно стехиометрии процесса, падение давления O_2 с точностью до концентраций активных промежуточных частиц-носителей цепей равно падению давления всей смеси в целом ($\Delta P(\text{O}_2) = \Delta P$), то при постоянном значении $k_{\text{гет}}^r$ прекращение самоускорения (т. е. перегиб на кинетической кривой) наблюдалось бы лишь при $\Delta P \approx 0,33$ мм рт. ст. Однако из рис. 12 видно, что самоускорение прекращается гораздо раньше, чем выгорит указанное количество O_2 . Перегиб (см., например, кривую 1) наблюдается при ΔP , равном лишь 0,14 мм рт. ст., т. е. при давлении O_2 , на 18% превышающем $P_1(\text{O}_2)$, измеренное в этой же серии опытов. Из рис. 12 видно также, что горение прекращается при $\Delta P = 0,29$ мм рт. ст., т. е. при давлении O_2 , даже несколько превышающем $P_1(\text{O}_2)$. Между тем, если бы эффективность гетерогенного обрыва цепей была постоянной, то при достижении этого значения $P(\text{O}_2)$ реакция должна была протекать

с максимальной скоростью. Такое же «преждевременное» прекращение цепного горения происходит и во втором опыте.

На рис. 13 приведены зависимости степени превращения от P_0/P_1 , полученные экспериментально, и рассчитанные по выражению (6), а также по аналогичной формуле для диффузионной области обрыва [95]. Видно, что результаты измерений в различных сериях опытов количественно воспроизводятся. Совпадают также значения P_1 , измеренные в различных сериях. Вместе с тем из приведенных данных видно, что наблюдаемые значения $\eta_\infty^{\text{эксп}}$ в $\approx 2,5$ раза меньше результатов расчета, не

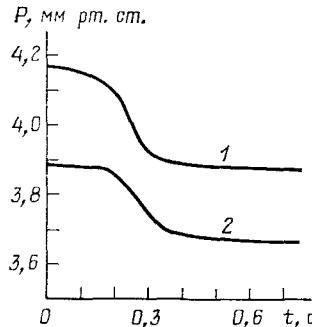


Рис. 12

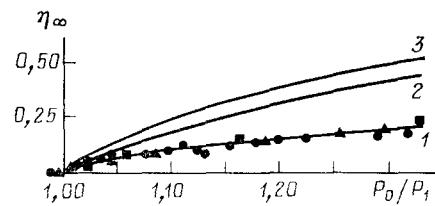


Рис. 13

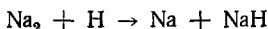
Рис. 12. Осциллограммы, показывающие изменения давления смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ над NaCl в двух опытах с различными начальными парциальными давлениями кислорода $P_0(\text{O}_2)$, равными 1,39 (кривая 1) и 1,29 мм рт. ст. (кривая 2); $P_1 = 3,19$ мм рт. ст.

Рис. 13. Зависимость конечной степени превращения H_2 с O_2 от P_0/P_1 : 1 — эксперимент над NaCl (различные обозначения точек — это данные различных серий опытов при 787 К); 2, 3 — расчет по уравнению (6) и по аналогичной формуле для диффузионной области [95]

учитывающего изменение $k_{\text{рет}}^r$ в ходе горения. В несколько раз меньше расчетных значений и экспериментальные величины максимальных скоростей. Таким образом, полученные результаты показывают, что происходит самоторможение горения смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ над NaCl . Это самоторможение проявляется в первую очередь в том, что оставшиеся после горения концентрации исходных реагентов выше, чем измеренные в тех же опытах количественно воспроизводимые предельные концентрации.

Следует обратить внимание на то, что первый предел воспламенения гремучей смеси в кварцевом сосуде с несплошным покрытием MgO , например, при 869 К составляет 3,88 мм рт. ст., т. е. близок к значению P_1 над NaCl при 787 К. Вместе с тем в противоположность горению над NaCl , в случае MgO величины $\omega_{\text{max}}^{\text{эксп}}$ и $\eta_\infty^{\text{эксп}}$, наблюдаемые в отсутствие саморазогрева, существенно превышают расчетные значения, полученные без учета изменения свойств поверхности в ходе горения [19, 62]. Зависимость от P_0/P_1 над MgO качественно отличается от той, которая наблюдается над NaCl . В [95] показано, что сорбция H_2O на NaCl мала и, что важнее, не приводит к сколько-нибудь заметному повышению удельной скорости обрыва цепей. В [97] методами резонансной флуоресценции и эмиссионной спектроскопии непосредственно показано, что в результате взаимодействия образующегося в пламени H_2 с O_2 атомарного водорода с поверхностями NaCl и KCl в газовой фазе появляются соответственно атомы натрия и калия. Происходит изменение химического состава поверхности, она темнеет. По-видимому, реакция атомов H с ионом Cl^- кристаллической решетки приводит к восстановлению катиона металла, который частично испаряется (атомы металла зарегистрированы в газовой фазе) и частично окисляется. Известно, что гетерогенная гибель атомов на поверхности металлов и их окислов протекает весьма эффективно [6, 50].

Не исключена также реакция в объеме по схеме:



В данном случае воспроизводимость кинетических данных обеспечивается тем, что слой NaCl над кварцевой поверхностью достаточно толстый.

Проведенный в [29] анализ показывает, что самоторможение горения гремучей смеси происходит также в опытах, соответствующих кинетическим кривым, представленным в [98]: после прекращения горения концентрация O_2 остается выше концентрации соответствующей первому пределу воспламенения и измеренной в тех же опытах. Между тем, если скорости разветвления и обрыва зависят от концентрации носителей цепей линейно, то, как известно, цепное горение самоускоряется до тех пор, пока концентрация исходного реагента остается выше первого предела воспламенения [1—5]. Таким образом, если в [98] результаты измерений воспроизводились, то значит и в этих опытах имело место самоторможение горения H_2 , на которое в указанной работе не было обращено внимания. Наоборот, автор статьи [98], отмечая некоторое расходжение опытных данных с одной из приближенных формул и приписывая это влиянию лишь балластного объема, в дальнейшем отмечает количественное согласие экспериментальных данных по зависимости максимальной скорости от падения давления с результатами расчета, проведенного по формуле, не учитывающего изменение состояния поверхности. Это согласие иллюстрирует автор [98] с помощью рисунков. О количественном согласии экспериментальных данных работы [98] с расчетом говорится также в [1, 4]. Поскольку вместе с тем приведенные в [98] кинетические кривые изменения давления, как было сказано, показывают сильное самоторможение горения, то, по-видимому, хорошей воспроизводимости не было. В работе [99], в разделе, где приводятся результаты по обнаружению над $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ «аномально» больших выгораний H_2 , т. е. выгораний, превышающих расчетные значения, отмечается, что в сосуде, недостаточно обработанном вспышками, в начальной серии опытов наблюдаемые выгорания меньше расчетных.

Анализ закономерностей пульсирующего горения NCl_3 в некоторых сериях опытов в работе [35] также выявляет гетерогенное самоторможение РЦП над некоторыми поверхностями.

В силу неоднородности поверхностей и разнообразия гетерогенных процессов возможно, что наряду с реакциями, приводящими к самоторможению РЦП, одновременно на других центрах протекают процессы, уменьшающие эффективность гетерогенного обрыва.

* * *

С целью выявления гетерогенных факторов и наиболее полного выяснения их роли в механизме цепных реакций в большинстве экспериментов (например, в [2—4, 19—23, 25—29, 32]) процессы проводили в изотермическом режиме. Вместе с тем очевидно, что особенности химического механизма РЦП, и в том числе изменение эффективности гетерогенного обрыва цепей, а также обратимая нестационарность свойств поверхности, играют важную роль в неизотермическом процессе (см. рис. 5, 8, а также [19, 31, 61, 64]). При этом, поскольку гетерогенный обрыв — один из основных путей энергоотвода из реакционной системы, то изменение «константы» скорости этого обрыва влияет на тепловой режим РЦП не только через изменение кинетики горения, но и непосредственно.

Следует обратить внимание на то, что реакции сорбированных носителей цепей с молекулярными компонентами как по своему характеру и скорости, так и по их роли в цепном процессе принципиально отличаются от известного гетерогенного распада валентно-насыщенных молекул, иногда также сопровождающегося выходом атомов и радикалов в реакционный объем (например, [12—14, 100—107]). Распад исходных молекул с переходом активных фрагментов с поверхности в объем в цепном

процессе представляет собой лишь гетерогенное зарождение цепей. Разновидностью такого зарождения является распад промежуточных молекулярных продуктов на поверхности во многих процессах медленного окисления органических соединений в жидкой и газовой фазах [47, 75, 101–103]⁵. Известно, что зарождение цепей реакциями молекулярных промежуточных продуктов (вырожденное разветвление) ускоряет процесс. Однако в отсутствие значительного саморазогрева оно не может привести к большим скоростям, характерным для цепного горения, или к «аномальным» закономерностям, аналогичным описанным выше.

Ни в одном из процессов, изученных в серии работ по выявлению и изучению нестационарности поверхности в процессах цепного горения (например, [15, 19, 21, 22, 32]) разветвление цепей не является вырожденным: в этих процессах разветвление осуществляют активные центры — свободные атомы и радикалы, которые вступают в реакции, качественно отличающиеся от распада. При этом время жизни этих частиц в реагирующей смеси значительно меньше, чем время развития одной цепи. Поэтому реакционная цепь в ходе своего развития становится разветвленной, в отличие от случая вырожденного разветвления. Гетерогенные процессы, вызывающие обнаруженные (например, в [16, 19–23, 25–29, 32, 48, 84]) закономерности также не являются следствием распада промежуточных частиц, образовавшихся в гомогенных стадиях. Кроме того, скорости гетерогенных стадий с участием носителей цепей в изученных в этих работах процессах на порядки больше, чем скорости реакций, играющих роль в вырожденно-разветвленных реакциях.

Как отмечалось в [29], значительного влияния обратимых изменений свойств поверхности и реакций сорбированных частиц следует ожидать также в процессе горения углеводородов, в том числе в режиме «холодных пламен» и отрицательной температурной зависимости скорости. Закономерности, указывающие на именно такого типа гетерогенные процессы, получены в работах [108–110], в которых показано, что при окислении углеводородов, протекающем только при наличии гетерогенного катализатора, саморазогрев смеси в центре реактора больше, чем непосредственно над катализатором. В [108–110] обнаружены также явления «гистерезиса», колебательные режимы горения углеводорода над катализатором.

Наблюдаемая в некоторых работах эмиссия возбужденных молекул с поверхности в газовую fazу (см., например, [111]) также может сказаться на кинетике цепной реакции, если эти молекулы участвуют в стадии, лимитирующй скорость процесса.

В [29] указывалось также, что нестационарность свойств поверхности должна приводить к изменению во времени «константы» скорости гетерогенной дезактивации; и в этом процессе следует ожидать наличия обратной связи с состоянием поверхности. Это необходимо учитывать в процессах, протекающих при участии возбужденных частиц, в том числе и в процессах фторирования. Существенно нестационарным может оказаться также значение коэффициента аккомодации энергии при гетерогенной рекомбинации как в цепных, так и в плазмохимических процессах.

Таким образом, на примерах различного типа РЦП и над разными поверхностями обнаружена большая совокупность новых кинетических закономерностей. Выявлены основные факторы, определяющие эти закономерности. Показано, что как развитие цепного горения во времени, так и зависимость основных характеристик процесса от начальных условий качественно и количественно отличаются от тех, которые следовало ожидать на основе прежних представлений, не учитывающих гетерогенного развития цепей и обратимого изменения эффективности гетерогенного обрыва в ходе горения.

⁵ В некоторых процессах жидкофазного окисления на поверхности происходит изомеризация перекисного радикала с последующим распадом на валентно-насыщенную молекулу и другой радикал [102].

Из приведенных выше примеров теоретической интерпретации наблюдавшихся явлений видно, что для описания кинетических закономерностей РЦП теория должна учитывать как те реакции, скорости которых прямо пропорциональны концентрациям носителей цепей, так и те реакции, скорости которых зависят от этих концентраций нелинейно, причем существенная нелинейность проявляется в ходе гетерогенного обрыва цепей. Поэтому даже в начальных стадиях цепного горения, когда расходованием исходных веществ можно еще пренебречь, процессу соответствуют нелинейные дифференциальные уравнения.

Обнаруженные и изученные в последние 12—13 лет обратимые изменения состояния, роли и состава твердой поверхности в ходе газофазных разветвленно-цепных реакций, а также сильного влияния этих изменений на весь процесс в целом открывают новые перспективы и для решения различных прикладных задач. Поскольку наряду с гетерогенной рекомбинацией происходят также достаточно прочная хемосорбция носителей цепей и их реакции с твердой поверхностью, то оказывается возможным целенаправленное изменение состава и свойств поверхностей с использованием соответствующих цепных процессов (например [22, 83, 97]). Путем подбора твердого материала удается обеспечить выход с поверхности в реакционную газовую среду активных промежуточных частиц заданной химической природы, в том числе — включающих в свой состав атомы из твердой фазы [97]. Проведя соответствующее предварительное химическое модифицирование поверхности с помощью газофазного процесса, можно цепную реакцию между данными исходными реагентами при заданных начальных условиях и пределах воспламенения провести с различными скоростями и до различных конечных составов (например, [19, 22, 48]).

Дальнейшее развитие теории разветвленно-цепных процессов, так же как и решение прикладных задач, связанных с горением при наличии гетерогенного обрыва цепей, требуют учета описанных выше закономерностей и факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Hinshelwood C. N., Williamson A. T. The Reaction between Hydrogen and Oxygen. Oxford, 1934.
3. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
4. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
5. Люис Б., Эльбе Г. Горение, взрывы, пламя в газах. М.: Мир, 1968.
6. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.
7. Baldwin R. R., Simmons R. F. Trans, Faraday Soc., 1957, v. 53, p. 955, 964.
8. Азатян В. В., Воеводский В. В., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 341.
9. Азатян В. В., Налбандян А. Б. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1966, т. 11, с. 162.
10. Налбандян А. Б., Шубина С. М. Ж. физ. химии, 1946, т. 20, с. 1249.
11. Азатян В. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1963.
12. Поляков М. В. Успехи химии, 1948, т. 17, с. 351.
13. Маркевич А. М. Ж. физ. химии, 1948, т. 22, с. 941.
14. Горюховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972.
15. Азатян В. В., Семенов Н. Н. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 17.
16. Семенов Н. Н., Азатян В. В. В сб.: Горение и взрывы. М.: Наука, 1972, с. 625.
17. Кармилова Л. В., Налбандян А. Б., Семенов Н. Н. Ж. физ. химии, 1958, т. 32, с. 1193.
18. Азатян В. В., Александров Е. Н. В сб.: Горение и взрывы. М.: Наука, 1972, с. 646.
19. Азатян В. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1978.
20. Азатян В. В., Бородулин Р. Р., Рубцов Н. М. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 316.
21. Азатян В. В., Сорока Л. Б. Там же, 1981, т. 22, с. 279.
22. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Васильева Л. Л., Калканов В. А., Репинский С. М., Шавард А. А. Там же, 1984, т. 24, с. 1033.
23. Азатян В. В., Шавард А. А. Там же, 1984, т. 25, с. 1033.
24. Александров Е. Н. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1382.
25. Шавард А. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук, М.: ИХФ АН СССР, 1981.

26. Сорока Л. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1981.
27. Азатян В. В., Александров Е. Н., Хачатрян М. С. Физика горения и взрывы, 1973, т. 9, с. 456.
28. Азатян В. В., Наморадзе М. А. Там же, 1974, т. 10, с. 847.
29. Азатян В. В. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 492.
30. Baulch D. L., Drisdale D. D., Horne D. G., Lloyd A. C. Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, v. 1. London: Butterworths, 1972.
31. Азатян В. В., Шавард А. А. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 254.
32. Азатян В. В., Динабург Е. И., Наморадзе М. А. Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 716.
33. Наморадзе М. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1974.
34. Азатян В. В. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 61.
35. Рубцов Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
36. Physical Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts/Ed. by D. G. Linsen. London — New York: Acad. Press, 1970.
37. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
38. Васильева Н. А., Коцубей Д. И., Буянов Р. А., Замараев К. И. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 486.
39. Горбунов Б. З., Сафатов А. С. Ж. прикл. спектр., 1982, т. 36, с. 455.
40. Finlayson-Pitts B. J. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3499.
41. Кокочашвили Т. В., Азатян В. В., Дзоценидзе З. Г., Мусеридзе Д. Д. Изв. АН ГрузССР, 1982, т. 105, № 1, с. 77.
42. Азатян В. В., Кислюк М. У., Третьяков И. И., Шавард А. А. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 583.
43. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc., 1912, v. 34, p. 1310.
44. Hirstoff T. W. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 810.
45. Sheen D. B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1979, v. 75, p. 2439.
46. Боресков Г. К., Савченко В. И., Городецкий В. В. Докл. АН СССР, 1969, т. 189, с. 537.
47. Газарян К. Г., Гариян Т. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. ж., 1976, т. 29, с. 3.
48. Азатян В. В., Александров Е. Н., Семенов Н. Н. В сб.: Гетерогенная кинетика. Материалы Всесоюзн. конф. по кинетике гетерогенных реакций. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1975, с. 5.
49. Семенов Н. Н., Сорока Л. Б., Азатян В. В. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, с. 152.
50. Kaufman F. Progress in Reaction Kinetics, v. 1. London — New York: Pergamon Press, 1961, p. 3.
51. Kharyton Yu. B., Valta Z. F. Z. Phys., 1926, B. 39, S. 547.
52. Семёнов N. N. Ibid, 1927, B. 46, S. 109.
53. Азатян В. В., Сорока Л. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 794.
54. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Козлов С. Н., Дубровина И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 652.
55. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Козлов С. Н., Дубровина И. В. Там же, 1983, с. 764.
56. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Козлов С. Н., Дубровина И. В. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, с. 2444.
57. Александров Е. Н., Арутюнов В. С., Дубровина И. В., Козлов С. Н. Там же, 1983, т. 57, с. 2448.
58. Semenova N. N. Acta Physicochim. URSS, 1937, v. 6, p. 25.
59. Иванов О. А., Налбандян А. Б. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, с. 3.
60. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974.
61. Александров Е. Н., Азатян В. В. Докл. АН СССР, 1973, т. 210, с. 1313.
62. Азатян В. В., Интезарова Е. И., Скляренко В. И., Шавард А. А. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 1301.
63. Веденеев В. И., Гершензон Ю. М., Поройкова А. И., Саркисов О. М., Чайкин А. М. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 86.
64. Азатян В. В. Там же, 1981, т. 22, с. 92.
65. Tench A. J., Smith D. R. Chem. Commun., 1968, v. 18, p. 1113.
66. McLeggar. Nature, 1964, v. 201, p. 1320.
67. Конь М. Я., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 469.
68. Казанский В. Б. Там же, 1977, т. 18, с. 43.
69. Казанский В. Б. Там же, 1978, т. 19, с. 279.
70. Крылов О. В., Кушнерев М. Я., Кирюшин В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2155.
71. Розентуллер Б. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1982.
72. Jackman T. F., Griffiths K., Davies J. A., Norton P. R. J. Chem. Phys., 1983, v. 79, p. 3529.
73. Азатян В. В., Алиев Р. Г., Арутюнян Г. А., Мартоян Г. А., Налбандян А. Б., Шавард А. А. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1592.
74. Газарян К. Г., Гариян Т. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 913.
75. Бахчадян Р. А., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Арм. хим. ж., 1982, т. 35, с. 209.
76. Гариян Э. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: ИХФ АН Арм. ССР, 1983.

77. Foner S. N., Hudson R. L. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1974.
78. Glass G. P., Chaturvedi B. K. Int. J. Chem. Kinet., 1982, v. 14, № 2, p. 153.
79. Васильева Н. А., Паукштис Е. А., Буянов Р. А. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н., 1983, в. 1, № 2, с. 97.
80. Berlad A. L. Comb. Flame, 1973, v. 21, p. 275.
81. Jang C. H., Berlad A. L. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1974, v. 1, p. 166.
82. Azatyan V. V., Kalkanov V. A., Shavard A. A. React. Kinet. and Catal. Letters, 1980, v. 15, p. 367.
83. Азатян В. В., Айвазян Р. Г., Калканов В. А., Мержанов А. Г., Шавард А. А. Химическая физика, 1983, т. 2, с. 1056.
84. Азатян В. В., Сорока Л. Б. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1595.
85. Каганова З. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
86. Knox J. H., Norrish R. G. Trans. Faraday Soc., 1954, v. 20, p. 968.
87. Pease R. N. Equilibrium and Kinetics of Gas Reactions. Princeton, 1942.
88. Gray B. F., Jang C. H. Comb. Flame, 1969, v. 13, p. 20.
89. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
90. Боресков Г. К., Слинько М. Г. Хим. пром-сть, 1980, № 1, с. 193.
91. Азатян В. В., Акопян Л. А., Налбандян А. Б. Докл. АН Арм. ССР, 1962, т. 35, с. 123.
92. Александров Е. Н., Азатян В. В. Физика горения и взрыва, 1976, т. 12, с. 454.
93. Gray P., Griffiths J. F., Scott S. K. Collq. int. Bertelot-Viell-Malard-Le Chatelier. Bordeaux, 1981, v. 2, p. 390.
94. Bond J. R., Gray P., Griffiths J. E., Scott S. K. Proc. Roy. Soc., 1982, v. A-381, N 1781, p. 293.
95. Азатян В. В., Скляренко В. И., Шавард А. А. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 1704.
96. Азатян В. В., Шавард А. А. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 823.
97. Рубцов Н. М., Азатян В. В., Бородулин Р. Р., Сорока Л. Б. Химическая физика, 1984, т. 3, с. 000.
98. Kovalskii A. A. Phys. Z. Sow., 1933, B. 4, S. 723.
99. Александров Е. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975.
100. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н. В сб.: Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 423.
101. Валенко А. Я., Нориков Ю. Д., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. 1971, т. 201, с. 1378.
102. Нориков Ю. Д., Блюмберг Э. А., Эмануэль Н. М. 1963, т. 151, с. 1127.
103. Баадасарян Г. О., Варданян И. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 469.
104. Alka Ken-ichi, Lunsford J. H. J. Phys. Chem., 1977, v. 81, p. 1393.
105. Takita Jusaku, Lunsford J. H. Ibid., 1979, v. 83, p. 683.
106. Audley G. J., Baulch D. L., Campbell I. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, v. 78, p. 1237.
107. Арутюнян А. М., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 1145.
108. Остапюк В. А., Болдырева Н. А., Корнейчук Г. П. Теор. и эксперим. химия, 1981, т. 17, с. 718.
109. Шапринская Т. М., Корнейчук Г. П., Стасевич В. П., Гиршутин Г. Г. В сб.: Катализ и катализаторы. Киев: Наукова думка, 1982, вып. 20, с. 38, 42.
110. Шапринская Т. М., Стасевич В. П., Корнейчук Г. П. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 775.
111. Завьялов С. А., Мясников И. А., Гутман Э. Е. Докл. АН СССР, 1977, т. 236, с. 375.

Институт химической физики
АН СССР, Москва