

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

И Н С Т И Т У Т Х И М И Ч Е С К О Й Ф И З И К И

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ, П. Я. САДОВНИКОВ,
Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

О К И С Л Е Н И Е А З О Т А
П Р И Г О Р Е Н И И



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

Я. Б. ЗЕЛЬДОВИЧ, П. Я. САДОВНИКОВ,
Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА ПРИ ГОРЕНИИ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА • 1947 • ЛЕНИНГРАД

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
академик *Н. Н. СЕМЕНОВ*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Образование окислов азота при горении и взрывах изучалось многими учеными, однако до сих пор не существовало единого мнения по вопросу о природе и механизме этого процесса.

Настоящее исследование, поставленное первоначально на основе представлений об индуцированном характере процесса, привело, однако, к прямо противоположному выводу о не связанной с горением термической реакции, идущей по цепному механизму.

Была разработана математическая теория протекания химической реакции в условиях быстрого послевзрывного охлаждения. Теоретические выводы основаны на большом экспериментальном материале, полученном разнообразными методами — путем прерывания процесса, при высоком давлении, в газовой струе, спектрографически.

Применение этой теории к экспериментальным данным по измерению количества образовавшейся окиси азота в продуктах взрыва позволило исследовать кинетику реакции, протекающей за тысячные и сотые доли секунды при температуре, достигающей 2000—3000°, и полностью выяснить закон протекания и механизм химической реакции наиболее простых и распространенных веществ — кислорода и азота.

Наши работы по данному вопросу не были до сих пор напечатаны. Поэтому мы сочли целесообразным опубликовать их в настоящее время отдельной книгой.

Главы этой книги представляют собой по существу самостоятельные работы, выполненные отдельными членами нашего научного коллектива.

Первые три главы и приложения написаны Я. Б. Зельдовичем, четвертая — Д. А. Франк-Каменецким, а пятая составлена по материалам П. Я. Садовникова, доблестно погибшего во время Великой Отечественной войны на фронте, в бою с немецко-фашистскими захватчиками. Смерть не дала ему возможности лично подготовить свою работу к опубликованию; два остальных автора сочли своим долгом сделать это.

В подготовке работы к печати большая помощь была оказана К. С. Зарембо и Б. В. Айвазовым, которым мы выражаем здесь свою благодарность.

ВВЕДЕНИЕ

К ИСТОРИИ ВОПРОСА

Образование окислов азота при горении и взрывах известно чрезвычайно давно. Еще Кавендиш [1] в своих классических опытах по установлению состава воздуха впервые наблюдал это явление. Таким образом, можно сказать, что возможность окисления азота при горении и взрывах гремучих смесей известна столь же давно, сколь и существование самого азота. Наряду с окислением азота в электрическом разряде, изучавшемся тем же Кавендишем, связывание азота при взрыве послужило главным первоначальным основанием к идентификации атмосферного азота с азотом, связанным в азотной кислоте или селитре. Кавендиш установил, что для образования окислов азота необходим избыток кислорода (или, как он выражался, недостаток флогистона) по сравнению с количеством, необходимым для сгорания. В смесях с недостатком кислорода образующаяся вода не давала кислой реакции, откуда Кавендиш заключил, что в этих условиях связывание азота не имеет места.

Непосредственно после Кавендиша окислением азота при горении водорода занимались в 1791 г. французские химики — ученики Лавуазье [2], которые показали, что при медленном сгорании не образуются окислы азота.

В 1809 г. швейцарский химик де Соссюр в замечательной по тщательности выполнения и точности полученных результатов работе показал [3], что вода, образующаяся при взрывах

в смесях с избытком кислорода, содержит азотную кислоту, а в смесях с недостатком кислорода — нитрит аммония, хотя и в гораздо меньших количествах.

В этой работе имеются количественные данные, довольно близкие к современным, несмотря на то, что они получены довольно своеобразным методом — по балансу азота после поглощения из остаточных газов углекислоты едкой щелочью и кислорода гидросульфитом. На основании полученных результатов автор считает неточным метод определения кислорода в смесях его с азотом посредством эвдиометра Вольта.

Де Соссюр отмечает также зависимость количества связанного азота от соотношения газов в смеси.

В середине XIX в. образованием окислов азота при взрывах много занимался Бунзен [4], пытавшийся применить это явление к определению азота в газовом анализе. В его работах была окончательно оформлена эвдиометрическая методика эксперимента, близкая в применявшейся всеми вышеуказанными исследователями и сохранившаяся в почти неизменном виде у Нернста и его учеников.

Примерно одновременно с Бунзеном, в связи с идеями Шенбейна и его школы [5] об образовании нитрита аммония из азота и воды в процессах медленного окисления, Забелин [6] в прекрасной для того времени работе показал, что при горении различных веществ с избытком кислорода образуются только окислы азота, а при недостатке кислорода — главным образом аммиак. Забелин правильно объяснил нахождение нитрита аммония одновременным образованием того и другого соединения в плохо смешанных пламенах.

В 1890 г. появились первые две работы по исследованию образования окислов азота при горении и взрывах под высокими давлениями. Ливинг и Дьюар [7], изучая спектры пламен водорода и этилена в кислороде с примесью азота при давлениях от 1 до 40 ат, обнаружили интенсивные полосы NO_2 . При анализе конденсировавшейся воды в ней было обнаружено до 3% азотной кислоты. При горении технического кислорода, содержащего малую примесь азота, в водороде, т. е. восстановительной атмосфере, образовывался аммиак, но в гораздо меньших количествах. Авторы наблюдали сильное повышение

выхода окислов азота с повышением давления, характерное для несмешанных пламен.

В тот же период Гемпель [8] изучал окисление азота при взрыве гремучего газа и горении угля в кислороде с примесью азота в автоклаве емкостью 28 см³ при начальных давлениях до 250 ат и получал выхода до 0.5% окислов азота в продуктах горения гремучего газа и до 1% при горении угля.

В 1900 г. Берглю [9] наблюдал образование малых количеств окислов азота при сжигании угля в калориметрической бомбе в кислороде с примесью 8% азота. В том же году Сальвадори [10] описал появление различных на-глаз количеств NO₂ при горении водорода в горелке при постоянном атмосферном давлении в обогащенном кислородом воздухе. Все перечисленные авторы подходили к изучению реакции чисто эмпирически. Теоретический подход к вопросу стал возможен лишь в начале XX в., когда в связи с проблемой фиксации атмосферного азота и развитием химической термодинамики было исследовано равновесие кислород-азот-окись азота [11]. Финк [12] исследовал взрывы смесей гремучего газа (2H₂ + O₂) с кислородом и азотом. Нернст [11] считал, что во взрыве идет обратимая бимолекулярная реакция при максимальной температуре взрыва; в зависимости от скорости реакции происходит более или менее полное приближение к составу, равновесному при максимальной температуре. Формулы Нернста не согласуются с рядом экспериментальных фактов. Однако, как показала наша работа, эти факты требуют не отказа от представления о термической реакции, а развития концепции Нернста применительно к более сложным температурным условиям взрыва и к более сложному механизму реакции.

Габер [13] исследовал образование окиси азота при горении окиси углерода и сделал вывод о существенном каталитическом действии заряженных частиц — электронов и ионов — на реакцию в пламени.

Бон и сотрудники [14] исследовали образование окиси азота при горении окиси углерода и получили ряд весьма странных результатов; например, количества окиси азота, превышающие равновесные, резкое отрицательное влияние паров воды и водорода на образование этих окислов, и т. д. Бон сделал

вывод об активации азота излучением пламени окиси углерода как о причине реакции азота с кислородом.

Поляков и сотрудники [15] особенно подробно исследовали влияние начального давления и диаметра сосуда на образование окиси азота при взрыве. Они сделали вывод о том, что реакция горения протекает по механизму разветвленных цепей, и обрыв цепей в объеме, т. е. реакция активных центров с азотом, приводит к образованию окиси азота; таким образом, окисление азота индуцировано реакцией горения.

Данные Бона не подтвердились при повторении его опытов Садовниковым (см. ниже, гл. V). Для Габера и Полякова характерно, что предположения о роли электронов или о химической индукции следуют у этих авторов из невозможности объяснения данных на основе представления о термической реакции. Как мы увидим ниже, это представление при учете специфических температурных условий взрыва позволяет полностью описать все наблюдаемые факты.

ЦЕЛИ И КРАТКИЙ ОБЗОР РАБОТЫ

Как видно из сделанного обзора, к моменту начала нашей работы в литературе не существовало единой концепции механизма окисления азота в пламени [11, 12, 13, 14]; такая единая и стройная концепция не возникла и в результате работ [15], проделанных одновременно с нашей, но независимо от нее.

С точки зрения современной кинетики вопрос распадается на три: первый — является ли реакция индуцированной или термической, т. е. влияет ли химическая реакция горения и взрыва каким-либо специфическим образом (электронами, излучением или активными центрами) на окисление азота или же горение и взрыв играют лишь роль источника тепла, обеспечивающего высокую температуру, а реакция окисления азота при этом идет в точности так же, как шла бы в соответствующей смеси кислорода и азота при той же температуре при любом другом способе нагревания. Второй вопрос — если реакция термическая, то каковы законы ее протекания, так называемая формальная кинетика, т. е. зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, и теплота активации. Третий вопрос — вопрос об истинном механизме реакции, т. е.

о тех элементарных актах, которые приводят к наблюдаемым формально-кинетическим законам.

Для решения первого вопроса была проделана следующая работа (глава I):

§ 1. Изучена зависимость количества окиси азота от состава смеси при взрывах смесей различных горючих: H_2 , CO , C_2H_4 , CH_4 , с кислородом и азотом. Во всех смесях, за исключением наиболее разбавленных, при данном проценте горючего количество NO пропорционально $\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}$, где O_2' — концентрация кислорода в продуктах горения. Отношение $\frac{\text{NO}}{\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}}$ зако-

номерно растет с ростом содержания горючего в смеси, т. е. с ростом температуры горения; при приблизительно одинаковой температуре оно примерно одинаково для различных горючих. Такое отсутствие какой-либо химической специфики является аргументом в пользу термического характера окисления азота.

§ 2. Исследовано влияние начальной температуры взрывчатой смеси на количество образующейся окиси азота. На примере смесей H_2 и CO с O_2 и N_2 показано, что отношение $\frac{\text{NO}}{\sqrt{\text{N}_2 \cdot \text{O}_2'}}$ зависит от полной энергии (суммы тепловой и хи-

мической энергии) смеси, так что подогрев вполне эквивалентен увеличению содержания горючего в соответствии с термической точкой зрения.

§ 3. Проведены точные расчеты температуры взрыва и равновесного химического состава, в частности равновесного количества окиси азота при температуре взрыва. Экспериментально и теоретически, на примере горения окиси углерода с воздухом при начальном давлении 5 кг/см^2 , исследован случай медленного горения с большими тепловыми потерями за время взрыва и выяснено соотношение между средней температурой, измеряемой по давлению, и истинной температурой газа. Измеренные химическим анализом количества окиси азота в продуктах взрыва во всех случаях меньше равновесных при максимальной температуре, что согласуется с представлением о термической реакции.

§ 4. Уже после работы Садовникова (§ 16 и 17), специальными методами изучавшего протекание во времени образования и разложения окиси азота во взрыве, было проделано исследование образования окиси азота в пламени горелки, при горении светильного газа в смеси кислорода и воздуха. Отбором газа на анализ в различных местах трубки удалось показать, что образование окиси азота начинается и протекает после окончания горения топлива в той зоне, в которой нет горючих веществ и нет реакции горения. Эти опыты прямо доказывают термическую природу реакций.

Решение второго вопроса — о величине скорости и зависимости скорости реакции от температуры и, в первом приближении, от состава реагирующего газа, — потребовало ввиду сложных условий взрыва ряда опытов и расчетов (глава II).

§ 5. Были проделаны взрывы смесей с заранее добавленным известным количеством окиси азота. Определялось содержание окиси азота после взрыва и, в частности, то количество окиси азота $\{NO\}$, которое при взрыве остается неизменным. Скорость реакции разложения NO пропорциональна квадрату концентрации. Определены теплота активации разложения окиси азота, равная, примерно, 86 ккал/моль, и теплота активации образования окиси азота, равная, примерно, 129 ккал/моль. В смесях с малым содержанием горючего (низкая температура взрыва, бедные смеси) $\{NO\}$ весьма близко к равновесному количеству; количество окиси азота, образующегося без предварительной добавки NO , мало, вследствие того что реакция медленна и охлаждение наступает раньше достижения равновесия. В смесях, богатых горючим, происходит значительное обратное разложение окиси азота в процессе охлаждения.

§ 6. Дальнейшее развитие вопроса требовало учета специфики протекания обратимой реакции при взрыве, т. е. в условиях переменной температуры. Была развита теория подобия химической реакции во взрыве: безразмерная концентрация окиси азота (которую мы определяли как отношение ее концентрации к равновесной концентрации при наивысшей температуре) представляет собой универсальную функцию другого безразмерного критерия, характеризующего подвижность реакции в данном взрыве. Этот критерий строится из константы скорости,

равновесной концентрации и времени охлаждения. Были найдены предельные выражения универсальной функции как в области, в которой реакция не успевает пройти, так что увеличение подвижности увеличивает концентрацию окиси азота, так и в области, в которой подвижность реакции велика и в ходе охлаждения происходит значительное разложение окиси азота, тем большее, чем больше подвижность.

§ 7. При определенном законе охлаждения, полностью удовлетворяющем требованиям теории подобия, была разработана математическая теория обратимой бимолекулярной реакции. Проведены все численные расчеты, необходимые для определения количеств образующейся окиси азота, построена универсальная функция § 6.

§ 8. Исследовано образование окиси азота при взрывах водородных смесей при атмосферном начальном давлении. Показано, что влияние изменения давления в пределах от 200 мм Hg до 1 ата согласуется с теорией; по данным о скорости охлаждения продуктов взрыва и о количестве окиси азота в продуктах взрыва, при помощи теории § 7 вычислено абсолютное значение скорости реакции образования и распада окиси азота. Таким образом, была разработана формальная кинетика реакции с учетом сложных условий ее протекания, что позволило объяснить наблюдаемые на опыте зависимости и по экспериментальным данным найти абсолютное значение скорости реакции.

Оставался третий вопрос — о механизме реакции (глава III).

§ 9. Показано, что абсолютное значение скорости реакции не согласуется с предположением о бимолекулярном механизме, так как предэкспоненциальный множитель во много раз превышает газокинетическое число столкновений молекул азота и кислорода (Садовников). Проанализировано высказанное Н. Н. Семеновым предположение о цепном механизме процесса



Цепной механизм приводит к такому выражению скорости реакции

$$\frac{dNO}{dt} = \frac{1}{V O_2} (k'' N_2 \cdot O_2 - k''' (NO)^2),$$

k'' и k''' представляют собой сложные выражения, составленные из констант скоростей элементарных актов, причем соотношение их таково, что скорость реакции тождественно обращается в нуль, когда количество окиси азота находится в термическом равновесии с кислородом и азотом. Абсолютное значение скорости реакции вполне согласуется с цепным механизмом. Так как скорость распада пропорциональна квадрату концентрации окиси азота, остаются в силе все выводы формально кинетических расчетов, сделанных в предположении бимолекулярной реакции. Цепной механизм реакции не противоречит представлению о термической природе реакции, так как концентрация активных центров реакции — атомов кислорода и азота — полностью определяется концентрацией молекулярного кислорода и азота и мгновенной температурой газа, а реакция горения топлива прямого влияния на реакцию окисления азота не оказывает.

§ 10. Цепной механизм приводит к зависимости от содержания кислорода константы скорости, которая была бы постоянной при простом бимолекулярном механизме. Для проверки этой зависимости сделаны опыты со смесями с весьма малым содержанием кислорода. По аналогии со способом создания и поддержания малых концентраций водородных ионов в буферных смесях в электрохимии были применены смеси с избытком горючего, в которых малая концентрация кислорода определялась подвижным равновесием диссоциации $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ или $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$. Опыты показали правильность нового, следующего из цепного механизма, выражения скорости реакции.

В главе IV изложены результаты специальной серии исследований, проведенных для выяснения влияния размеров сосуда и скорости горения на конечный выход окиси азота при взрыве в замкнутом объеме с целью проверки тепловой теории.

§ 11. Предварительно необходимо было детально исследовать вопрос о влиянии расположения зажигания на выход окислов азота и получить точные данные по выходам в бедных водородных смесях, являющихся основным объектом дальнейшей работы. Показано, что при боковом зажигании получаются выходы, точно отвечающие простой теории, в то время как при

центральной зажигании сказываются осложняющие факторы, связанные с неравномерностью температур.

§ 12. Экспериментально исследовано влияние размеров взрывного сосуда на выход окислов азота при взрыве. Показано, что, в полном согласии с предсказаниями тепловой теории, в смесях, бедных горючим, выход возрастает с увеличением размеров сосуда, а в богатых — уменьшается.

§ 13. Скорость горения окиси углерода чрезвычайно сильно зависит от содержания водяных паров. Поэтому, сопоставляя выхода окиси азота при взрывах влажных и предварительно высушенных смесей окиси углерода с кислородом и азотом, удалось выяснить влияние скорости горения на окисление азота. В то время как в быстрогорящих водородных смесях достигаемая максимальная температура практически не отличается от теоретической, в сухих смесях СО она заметно ниже, так как в медленно горящих смесях теплоотдача успевает отнять заметное количество тепла до достижения максимальной температуры. Снижение максимальной температуры сильно понижает конечный выход окислов азота в бедных смесях и практически не сказывается на нем в богатых. Эти наблюдения точно согласуются с предсказаниями тепловой теории.

§ 14. Данные о влиянии размеров сосуда на выход окиси азота обработаны методом универсальной функции § 7. Получено вполне разумное значение для отношения времен охлаждения в сосудах разного размера.

§ 15. Данные о влиянии влаги использованы для выяснения вопроса о механизме реакции. Наряду с предложенным выше механизмом реакции через кислородные атомы рассмотрен аналогичный механизм через гидроксильные радикалы. Однако экспериментальные данные § 13 говорят в пользу первоначального механизма реакции через кислородные атомы и против участия гидроксильных радикалов.

В главе V описываются эксперименты, имевшие целью прямое измерение кинетики процесса во времени и опыты при высоких давлениях.

§ 16. Разработана спектрографическая методика, позволяющая регистрировать изменение концентрации окиси азота со временем в процессе взрыва. При помощи этой методики было

установлено, что процесс образования окиси азота во взрыве заканчивается за время, не превышающее 10^{-2} сек. Уже этот результат не может быть согласован с простым бимолекулярным механизмом реакции и свидетельствует о необходимости замены его цепным механизмом.

§ 17. Значительно более детальную картину кинетики процесса удалось получить методом закалки. Для этой цели была сконструирована специальная установка, позволившая отбирать пробы газовой смеси из взрывного сосуда в разные моменты времени. Полученные кинетические кривые хорошо согласуются с тепловой теорией. Показано количественное согласие между кинетикой образования и разложения окиси азота, что свидетельствует об общем механизме обоих процессов, т. е. является доказательством термической природы реакции. Из кинетических кривых, полученных экспериментально, определены значения кинетических констант. Применяя закалку к богатым смесям, удалось получить выходы, значительно превышающие количество окислов азота, остающихся в смеси при ее естественном охлаждении.

§ 18. Исследованы выходы окислов азота при взрывах с повышенным начальным давлением — до 100 атм. Показана ошибочность результатов Бона [14], получившего при высоких давлениях выходы выше термодинамически возможных.

В приложениях более подробно разбираются отдельные математические вопросы, связанные с теорией процесса.

ЛИТЕРАТУРА }

1. Cavendish. Phil. Trans. **75**, 372, 1785.
2. Fourcroy, Séguin et Vauguelin. Ann. Chim. Phys. (1) **8**, 230, 1791.
3. de Saussure. Ann. Chim. Phys. (1), **71**, 254, 1809.
4. Bunsen. Gasometrische Methoden, S. 63, Braunschweig 1857.
5. Schönbein. Mémoire sur l'ozone, Bâle, 1849.
6. Забелин. Liebigs Ann., **130**, 54, 1864.
7. Liveing a. Dewar, Proc. R. Soc. **49**, 217, 1890.
8. Hempel. Ber. Chem. Ges. **23**, 1445, 1890.

9. Berthelot Comptes Rendus, **130**, 1345, 1430, 1900.
 10. Salvadori. Gaz. chim. Ital., **30**, II, 389, 1900.
 11. Nernst. Boltzmanns Festschrift S. 904, 1904; Zs. anorg. allg. Ch. **45**, 120, 1905; **49**, 113, 1906.
 12. Finkh. Zs. anorg. allg. Ch. **45**, 116, 1905.
 13. Haber u. Coates. Zs. phys. Ch. **69**, 338, 1909.
 14. Bone. Gaseous Combustion at High Pressures, pp. 174—190, London 1929.
 15. Энкельбард, Генкина и Поляков. ЖФХ **13**, 464, 1929; Поляков и Генкина. Acta physicochimica USSR **11**, 113, 1934.
-

Глава I

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ РЕАКЦИИ

Первой задачей нашего исследования являлось выяснение принципиального вопроса: связано ли образование окислов азота при горении и взрывах только с развивающейся при процессе высокой температурой или оно находится в более тесной связи с химическим механизмом горения.

Раньше чем развивать детальную математическую теорию вопроса или ставить специальные эксперименты для выяснения механизма реакции, мы сочли целесообразным изучить зависимость выхода окиси азота от состава смеси и начальной ее температуры, т. е. от тех факторов, которые непосредственно определяют максимальную температуру взрыва.

Уже эти простейшие эксперименты позволяют в основном дать ответ на поставленный вопрос и достаточно убедительно доказывают термическую природу реакции.

§ 1. Количество окиси азота, образующееся при взрыве различных смесей при низком начальном давлении

Методика работы. Принципиальная схема установки показана на рис. 1. В колбах *A* и *B* готовились по давлению смеси тщательно очищенных и осушенных газов. Сменные реакционные колбы *P* присоединялись на шлифе. Взрывчатая смесь в *P* готовилась смешением определенных количеств смесей из *A* и *B*. После приготовления смеси взрыв

вызывался нагреванием нихромовой спирали *H*. Начальное давление не превосходило 250—300 мм Hg, в противном случае *P* разрывалась. Объем *P* измерялся точно и составлял для различных колб от 2.8 до 3.2 л.

После взрыва колба *P* снималась со шлифа, причем в нее попадал воздух, далее вливалась порция в 20 см³ 5-процентной перекиси водорода и колба герметически закупоривалась. Че-

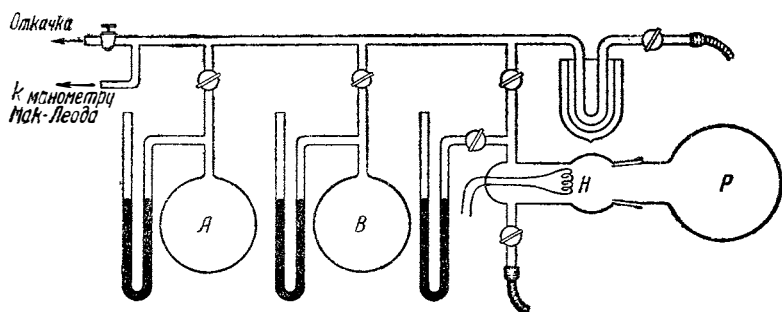


Рис. 1. Схема взрывной экспериментальной установки

рез несколько часов азотная кислота титровалась 0.1 N NaOH с метилоранжем; контрольными опытами определялось содержание кислоты в перекиси, и это количество вычиталось из результата. При окислении NO кислородом воздуха и поглощении водой образуются HNO₃ и HNO₂; HNO₂ окисляется перекисью до HNO₃, что необходимо, так как HNO₂ разрушает метилоранж.

При определении малых количеств NO в дальнейшем применялось поглощение водой, причем HNO₂ в кислом растворе разрушалась по реакции $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$, NO снова окислялась кислородом воздуха и т. д. Титрование в этом случае производилось через 16—24 часа.

Результаты. Непосредственно в результате опыта определяется количество окиси азота; зная объем колбы, можем выразить полученное количество в молекулярных процентах, отнесенных к молю взрывчатой смеси (т. е. в объемных процентах, отнесенных к начальному объему смеси). На рис. 2 для смесей H₂, O₂, N₂ нанесено количество окиси азота, выраженное в молекулярных процентах (по оси ординат),

в зависимости от процентного содержания кислорода, оставшегося после горения $O_2' = O_2 - \frac{H_2}{2}$. Данные для смесей с различным содержанием горючего показаны различными значками. Так, отмеченный стрелкой треугольник означает, что в смеси 36% H_2 с 13% избыточного кислорода образуется 1.17% NO . Эти

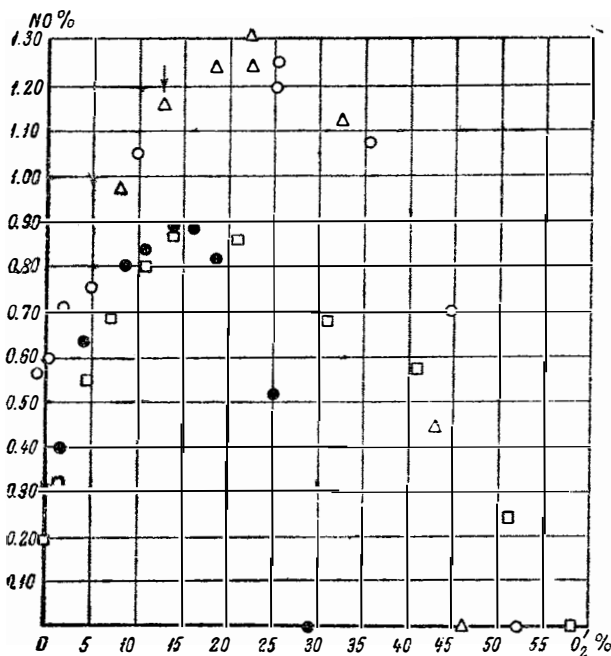


Рис. 2. Выхода окислов азота в смесях водорода с кислородом и азотом.

● 48% H_2 ; ○ 32% H_2 ; △ 36% H_2 ; □ 28% H_2

данные достаточны для определения начального состава смеси.

$$H_2 = 36\%, \quad O_2 = O_2' + \frac{H_2}{2} = 13 + 18 = 31\%, \quad N_2 = 100 - H_2 -$$

$- O_2 = 33\%$ и для определения выхода NO , отнесенного к затраченному водороду

$$\frac{NO}{H_2} \% = 100 \cdot \frac{1.17}{36} = 3.25\%$$

или содержания NO в продуктах взрыва после конденсации водяного пара

$$\frac{\text{NO}}{\text{прод.}} \% = 100 \cdot \frac{1.17}{100 - 1.5 \cdot 36} = 3.85 \%$$

Точки на оси абсцисс справа дают O'_2 смесей, в которых $N_2=0$ и окись азота образоваться не может. Точки на оси ординат дают количества NO, образующиеся при взрыве смеси, не содержащей избытка кислорода. Смеси с недостатком кислорода

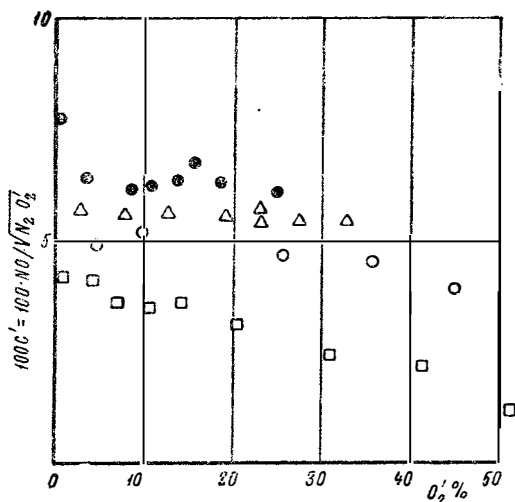


Рис. 3. Значения C' для смесей водорода с кислородом и азотом.

● 48% H₂; △ 36% H₂; □ 28% H₂; ○ 32% H₂

условно помещены при отрицательных O'_2 . В этих смесях окись азота образуется за счет диссоциации продуктов горения и количество ее мало. Подробно эти смеси исследованы в § 12.

Как видно из графика, в каждой серии с постоянным содержанием горючего NO достигает максимума приблизительно по середине между $O'_2=0$ и $N_2=0$, что естественно: для образования NO необходимы и азот и свободный кислород.

В термическом равновесии в продуктах горения должно иметь место соотношение

$$[NO] = C \sqrt{N_2 \cdot O_2}, \quad (3-1)$$

где квадратными скобками отмечена равновесная концентрация окиси азота; константа равновесия C зависит только от температуры, но не зависит от состава и давления газа. Мы определили поведение величины C'

$$C' = \frac{NO}{\sqrt{N_2 \cdot O_2'}}; \quad NO = C' \sqrt{N_2 \cdot O_2'}, \quad (3-2)$$

составленной наподобие константы равновесия по экспериментально определенному в продуктах взрыва содержанию NO. На рис. 3 величина эта представлена для тех же опытов, непосредственные результаты которых были даны на рис. 2. Как видно из рис. 3, величина C' действительно мало меняется в зависимости от содержания O_2 и N_2 в смесях с постоянным содержанием горючего, в которых в первом приближении можно считать температуру взрыва постоянной. При увеличении содержания горючего величина C' закономерно растет в соответствии с ростом температуры взрыва¹.

Аналогичная обработка данных по горению смесей этилена с кислородом и азотом показана на рис. 4, где по оси ординат отложено C' , по оси абсцисс $O_2' = O_2 - 3C_2H_4$. В этих опытах независимость C' от O_2' и N_2 и рост C' с увеличением содержания горючего видны чрезвычайно отчетливо. Были исследованы также смеси CO с O_2 и N_2 *; в этом случае содержание O_2' и N_2 вариировалось в более узких пределах, недостаточных для полной проверки постоянства C' . Однако и в этом случае, при данном содержании горючего, количество окиси азота достигало

¹ Отметим здесь отклонения от этой простой картины: C' резко возрастает вблизи оси ординат, что объясняется увеличением фактического содержания кислорода против рассчитанного по стехиометрии O_2' , вследствие диссоциации продуктов горения. Падение C' при большом содержании кислорода в смеси с 28% H_2 и в более бедных горючим смесях является результатом того, что избыток кислорода понижает температуру горения (вследствие большей, чем у азота, теплоемкости, а также вследствие реакции $2H_2O + O_2 = 4OH$) и, кроме того, зависит от механизма реакции (см. §§ 9 и 10); количественно вопрос разобран Франк-Каменецим (см. главу IV).

* Применялись сухие газы: окись углерода содержала 1% H_2 ; влияние малых количеств паров воды и водорода на образование NO в смесях CO подробно исследовано Франк-Каменецим в § 13.

максимума в той смеси, в которой $N_2=O'_2$, так же как и в смесях водорода и этилена и так, как это должно быть, если C' постоянно.

На следующем графике (рис. 5) сопоставлены значения C' для азотокислородных смесей различных горючих; водорода,

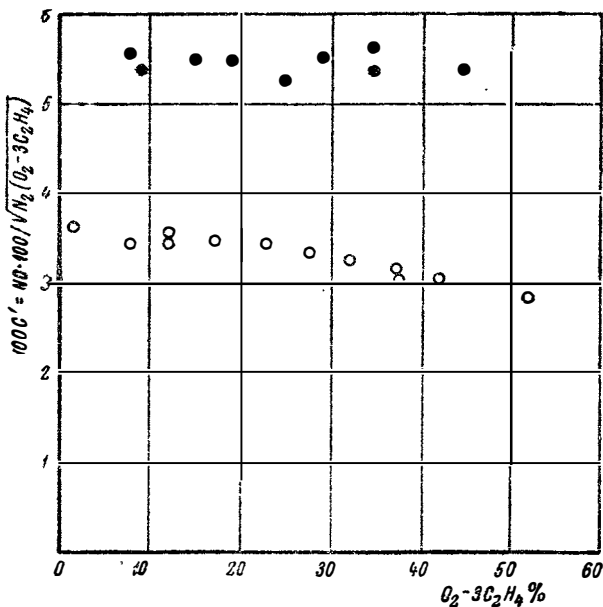


Рис. 4. Значения C' для азотокислородных смесей этилена.

● 8% C₂H₄; ○ 6% C₂H₄.

этилена, окиси углерода¹ и метана²; для сопоставления взяты опыты со смесями, у которых $N_2=O'_2$, количества кислорода и азота в продуктах горения равны, что отвечает образованию максимального количества NO при данном содержании горючего. Для сравнения различных горючих по оси абсцисс

¹ Окись углерода содержала 1% H₂.

² Данные по образованию окиси азота при взрывах смесей метана, кислорода и азота заимствованы из неопубликованной работы А. А. Ковальского и Е. М. Михайловой (ИХФ).

отложена калорийность Q взрывчатой смеси¹, отнесенная к одному молю исходной смеси: в первом приближении температура взрыва зависит именно от этой величины. По оси ординат отложена величина C' . Как видно из чертежа, точки для различных горючих лежат вместе в одной общей полосе, хотя и довольно широкой. Имеющиеся расхождения объясняются

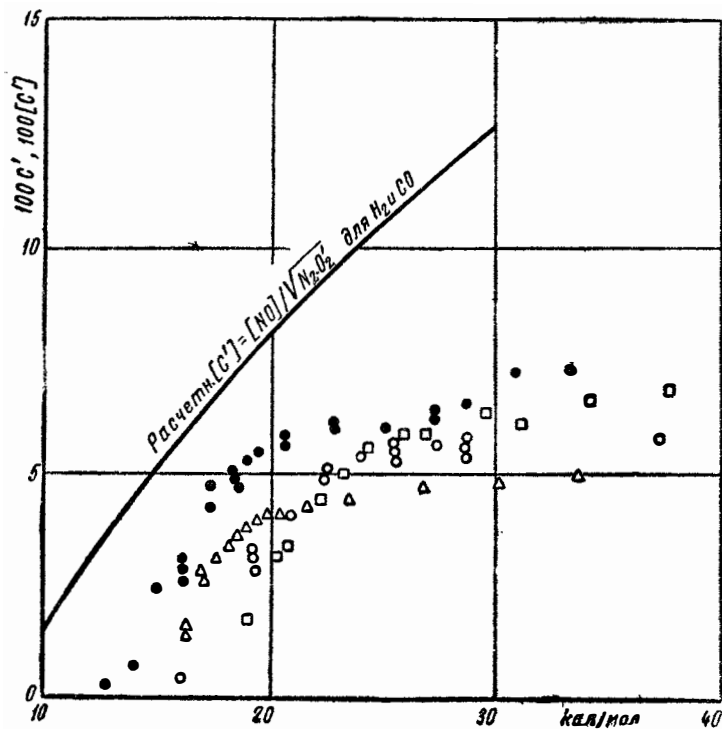


Рис. 5. Значения C' для азотокислородных смесей разных горючих в зависимости от химической энергии смеси, выраженной в ккал/моль (C' — по ординате, химическая энергия по абсциссе).

● H_2 ; Δ CO ; \circ C_2H_4 ; \square CH_4

прежде всего тем, что при равной калорийности исходной смеси количество и теплоемкость продуктов взрыва различны у различных горючих. Все опыты, представленные на рис. 5,

¹ В расчете взята калорийность горючих, пересчитанная на горение с образованием паровобразной воды.

проделаны при $P_0=200$ мм Hg, за исключением части опытов с водородом при $Q > 23 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, где $P_0=180-150$ мм Hg; наивысшее значение C' , равное 0.089, достигнуто в смеси 62% H_2 , 34.5% O_2 , 3.5% N_2 .

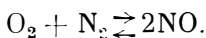
Жирная линия над точками представляет собой значение $[C']$, вычисленное по равновесной концентрации $[NO]$ при теоретической температуре взрыва для H_2 и CO , и обсуждается в § 3.

Приведенный экспериментальный материал в первом приближении дает общие закономерности зависимости количества окиси азота, образующегося при взрыве, от состава смеси: это количество дается выражением

$$NO = C'(Q) \cdot \sqrt{N_2 \cdot O_2'}$$

Функция $C'(Q)$ для различных горючих может быть проведена по точкам рис. 5. Формула описывает зависимость NO от содержания горючего (от которого зависят и C' и величины N_2 и O_2') и от свойств горючего — его калорийности и состава. Приведенные на рис. 5 значения $C'(Q)$, как уже указывалось, относятся к взрывам при $P_0=200$ мм Hg и объеме сосуда 3 л. В других условиях кривая $C'(Q)$ смещается, но общие соотношения сохраняются. Более точные и теоретически обоснованные формулы для количества окиси азота в продуктах взрыва будут выведены в главе II, в § 6 и 7.

С другой стороны, и здесь это для нас наиболее важно, показано отсутствие стехиометрических соотношений между количеством горючего и образующейся окисью азота и отсутствие какой-либо специфики химической природы топлива; показано, что количество окиси азота связано именно с содержанием кислорода в продуктах взрыва, а не с начальным или средним в ходе горения количеством кислорода. Все это трудно совместимо с предположением о химической индукции, о роли излучения и т. п. и является убедительным доводом в пользу представления о том, что реакция горения нужна лишь для нагревания смеси кислорода и азота, в которой затем идет термическая (вызванная высокой температурой) обратимая реакция



§ 2. Влияние начальной температуры на количество окиси азота

Методика работы. В колбе P (см. рис. 1) составлялась смесь при начальном давлении 200 мм Нг при температуре 20°C . Затем на колбу P надевалась электрическая печь. Происходило нагревание колбы и взрывчатой смеси; о температуре смеси мы судили по изменению давления в колбе. После достижения постоянной температуры (которая менялась в пределах $200\text{--}320^{\circ}\text{C}$ в различных опытах) производился взрыв. Печка снималась и окислы азота определялись, как в § 1. Специальными опытами было показано, что даже при 15-минут-

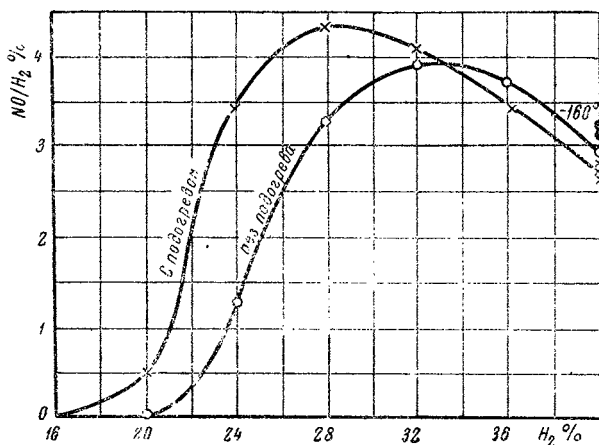


Рис. 6. Влияние подогрева на выход окиси азота в оптимальных водородных смесях.

Горючее — H_2 ; кислородная смесь; $\text{N}_2 = \text{O}_2 - \frac{\text{H}_2}{2}$; $P_0 = 200$ мм Нг

ном пребывании колбы в печи после взрыва не происходит потери окиси азота. В отдельных опытах производилось охлаждение смесей перед взрывом: колба P обертывалась тряпкой и обильно поливалась жидким азотом.

Результаты. Были сделаны 4 серии опытов: водородные смеси с $\text{O}'_2 = \text{N}_2$; водородовоздушные смеси; смеси 90% CO , 10% H_2 с $\text{O}'_2 = \text{N}_2$ и смеси того же горючего с воздухом. В каждой серии параллельно производились опыты с подогревом и без подогрева; из описания методики видно, что сравнивались

смеси с различным начальным давлением, но одинаковой плотностью газа и, следовательно, с весьма близким давлением взрыва.

На рис. 6 показана зависимость содержания NO от содержания H_2 с предварительным подогревом и без него в смесях с $O_2 = N_2$, на рис. 7 — то же в водородовоздушной смеси. На

рис. 8 и 9 представлены результаты тех же опытов, что и на рис. 6 и 7; по оси ординат на рис. 8 и 9 отложена величина $C' = \frac{NO}{\sqrt{N_2 \cdot O_2}}$

(см. § 1), по оси абсцисс — калорийность смеси (см. § 1), причем в опытах с подогревом к химической энергии смеси добавлено физическое тепло, потраченное на нагрев смеси от 20° до температуры подогрева. Калорийность смеси выражена в процентах водорода, причем в опытах с подогревом к действительному содержанию водорода в смеси H_2 добавлено фиктивное количество водорода H'_2 , эквивалентное физическому теплу подогрева. Как видно из рис. 8 и 9, результаты опытов при различных начальных температурах при этом совпадают¹.

Результаты опытов с окисью углерода, которые мы здесь не приводим ради краткости, дали в точности такие же результаты. Таким образом, подогрев смесей на 300° при данном содержании N_2 и O_2 в продуктах горения эквивалентен увеличению количества H_2 на 2.7%. Увеличение количества окиси

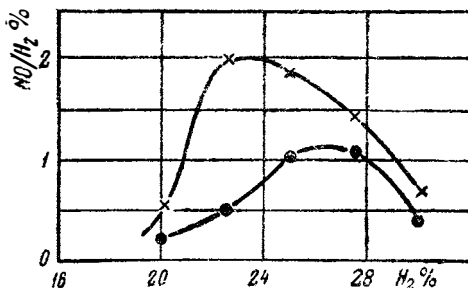


Рис. 7. Влияние подогрева на выход окиси азота в смесях водорода с воздухом. Горючее — H_2 ; воздушная смесь; $P_0 = 200$ мм Hg; X с подогревом; ● — без подогрева

¹ За исключением смесей с высоким содержанием водорода — 32% и выше, в которых подогрев уменьшает, а охлаждение увеличивает количество окиси азота (см. рис. 6 и 8). В этих смесях, как будет показано ниже, существенное значение имеет разложение окиси азота при охлаждении продуктов взрыва от температуры взрыва до температуры сосуда.

азота особенно велико в водородовоздушных смесях (почти в 2 раза), так как в этих смесях количество H_2 ограничено необ-

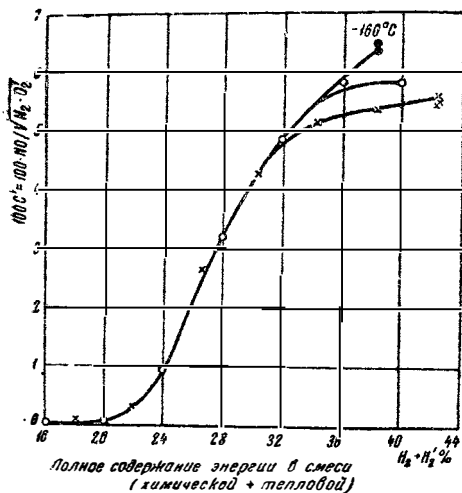


Рис. 8. Зависимость C' от calorийности в оптимальных водородных смесях.

Горючее — H_2 ; кислородная смесь; $N_2 = O_2 - \frac{H_2}{2}$; $P_0 = 200$ мм Hg; × — с подогревом; ○ — без подогрева; ● — с охлаждением

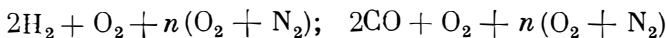
химической индукции или роли излучения, т. е. как довод в пользу представления о термической природе реакции.

§ 3. Сравнение количества образующихся окислов азота с термодинамически равновесным

При термическом механизме количество окиси азота в охлажденных продуктах взрыва не должно превышать наибольшее количество, которое могло находиться в химическом равновесии с кислородом и азотом. Равновесное количество (NO) растет с повышением температуры. Поэтому наибольшее равновесное количество отвечает максимальной температуре газа при взрыве, и сравнение экспериментально наблюдаемых количеств NO с равновесными требует определения максимальной температуры взрыва. Последнюю можно определить либо расчетом по calorийности и теплоемкости смеси, либо экспе-

необходимостью оставить часть кислорода для реакции окисления азота. Точность, с которой при подогреве выполняется зависимость C' от calorийности, больше, чем при сопоставлении различных горючих (§ 1, рис. 5), так как сравниваются смеси с весьма близким составом продуктов горения. Вышеуказанная эквивалентность между физическим теплом подогрева и химической энергией горючего в отношении образования окиси азота особенно интересна как довод против предположения о хими-

риментально по максимальному давлению при взрыве. Методика точного расчета диссоциации, теоретической температуры горения и взрыва и равновесного содержания окиси азота NO при этой температуре будет изложена в другом месте. Результаты расчетов для окиси углерода и водорода при $P_0 = 200$ мм Hg представлены на рис. 5 для тех же смесей,



и в тех же координатах — теплота взрыва на моль смеси по оси абсцисс и отношение $[C'] = \frac{[\text{NO}]}{\sqrt{N_2 \cdot \text{O}_2}}$ по оси ординат, — в кото-

рых на этом рисунке представлены экспериментальные данные. $[C']$ по величине близко к значению константы равновесия при максимальной температуре, отличаясь от нее лишь постольку, поскольку в выражение константы равновесия входят истинные концентрации, а отношения, отложенные по оси ординат, составлены с концентрациями азота и кислорода, вычисленными по стехиометрии, без учета изменения концентраций кислорода и азота при образовании окиси азота и реакциях диссоциации.

Для данной смеси, т. е. при данном значении абсциссы, для каждого горючего наблюденный выход NO и равновесный выход $[\text{NO}]$ находятся в том же отношении, что и отложенные на рис. 5 C' и $[C']$. Как видно из рис. 5, во всех случаях наблюденное количество NO не превышает 60—70% равновесного $[\text{NO}]$ и во всяком случае $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} < 1$, как и следовало ожидать

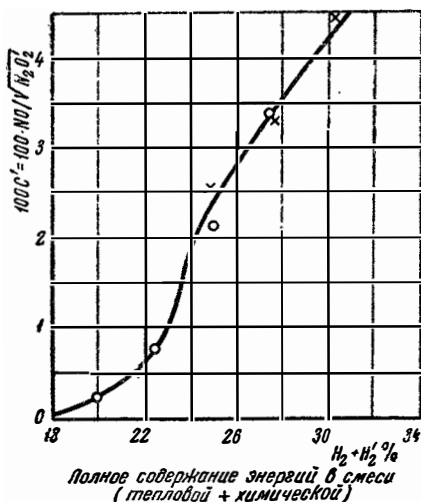


Рис. 9. Зависимость C' от калорийности в смесях водорода с воздухом.

Горючее — H_2 ; воздушная смесь; $P_0 = 200$ мм Hg; X — с подогревом; O — без подогрева

в случае термической реакции. То же относится и к нашим данным и данным других авторов в других условиях (другие давления, другие размеры сосуда и т. п.); исключения составляют лишь данные Бона [1] по взрывам окиси углерода при высоком начальном давлении. Приводимые им количества в 2 раза превышают равновесные: однако опыты Садовникова (см. главу V) не подтвердили данных Бона.

Расчетная температура, найденная в предположении отсутствия тепловых потерь, во всяком случае является верхним пределом истинной температуры. В быстро горящих смесях (в частности водородных) измеренная температура близка к расчетной. В медленно горящих смесях измеренная по давлению температура значительно ниже расчетной. Этот последний случай соотношения между расчетной и измеренной по давлению температурой и образованием окиси азота мы обсудим здесь на основе собственного экспериментального материала.

Методика работы. Опыты производились в толсто-стенной цилиндрической бомбе объемом 0.5 л, со свечой для зажигания и мембранным манометром в верхней крышке. Прогиб мембраны под действием давления вызывал поворот зеркала и смещение луча, след которого записывался на вращающемся барабане, покрытом фотобумагой. Исследовались смеси окиси углерода с воздухом. Пользуемся случаем выразить благодарность инженеру Гусеву за предоставление установки.

Начальное давление составляло 5 кг/см^2 . Окись углерода конденсировалась в ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и оттуда испарялась в бомбу до установления давления $1-2 \text{ кг/см}^2$. Затем из баллона подавался воздух до давления 5 кг/см^2 . Продукты взрыва перепускались в стеклянную колбу, в которой содержание окиси азота определялось, как обычно. Контрольные опыты показали, что при задержке перепуска продуктов, повидимому, вследствие коррозии, количество окиси азота уменьшалось в геометрической прогрессии, на 10% за 1 мин. В дальнейшем время перепуска не превышало минуты.

Результаты. В типичном опыте при взрыве смеси 23.5% CO с воздухом при $P_0=5 \text{ кг/см}^2$ получено 0.33% NO. Вычисленная температура взрыва $T_m=2560^\circ\text{K}$ и $[\text{NO}]=0.99\%$. Однако на опыте наблюдается максимальное давление 25.5 кг/см^2 ,

чему отвечает температура взрыва $T_a = 1670^\circ\text{K}$; равновесное содержание окиси азота при 1670°K равно $[\text{NO}]_a = 0.11\%$. Кажалось бы, образование окиси азота в количестве в 3 раза большем равновесного при измеренной температуре хотя бы в одном опыте доказывает существование нетермического механизма безотносительно к любым другим данным. Именно такой, как мы увидим дальше, неправильный вывод сделал из аналогичных данных Хейссер [2].

Разберем подробнее вопрос о температуре взрыва в замкнутом объеме и ее экспериментальном определении по максимальному давлению. Нужно учесть, что мы имеем дело не с химической реакцией горения во всем объеме сосуда, а с распространением пламени от источника зажигания. Полное время сгорания есть время распространения пламени по всему объему; по порядку величины оно равно отношению размера сосуда к скорости пламени и во много тысяч раз превышает время сгорания отдельного элементарного количества смеси. Последнее по порядку величины равно времени передвижения пламени на ширину зоны, которая в распространяющемся пламени отделяет исходную смесь от продуктов горения. В ходе горения происходит повышение давления в сосуде. В отсутствии теплообмена и перемешивания каждое элементарное количество газа сначала адиабатически сжимается, затем сгорает, практически при постоянном давлении, и потом уже в виде продуктов горения сжимается адиабатически до максимального давления. Полный интервал давления от начального P_0 до максимального P_m одинаков для всех элементов. Элементы, ближайшие к месту зажигания, сгорают при давлении, близком к P_0 , и весь интервал от P_0 до P_m будут сжиматься в виде продуктов горения, достигнув при этом наивысшей температуры. Наиболее удаленный элемент будет сжат от P_0 до P_m , оставаясь в состоянии исходной смеси, и лишь затем, при P_m , сгорит при постоянном давлении. Его конечная температура будет наименьшей.

Таким образом, в результате распространения пламени получается неравномерное распределение температуры. Обозначим $T_0 + \frac{Q}{C_p} = T_p$; введенная величина T_p есть температура

горения при постоянном давлении. В момент сгорания температура каждого элемента повышается на $\frac{Q}{C_p}$, где Q — теплота сгорания смеси, C_p — теплоемкость при постоянном давлении. Однако в результате адиабатического сжатия до и после сгорания отдельных элементов конечная температура выше, чем T_p , и различна для разных элементов. Средняя по всей массе продуктов горения температура к моменту окончания горения тождественно равна, как подтверждает расчет, $T_m = T_0 + \frac{Q}{C_V}$,

где C_V — теплоемкость в постоянном объеме, T_m — теоретическая температура взрыва в постоянном объеме. Давление газа неравномерной температуры зависит именно от усредненной по всей массе температуры газа. Таким образом, давление и средняя температура продуктов взрыва соответствуют элементарной теории. Рассмотрение и расчет неравномерного распределения температуры впервые проделал Махе [3], по имени которого мы называем это явление Махе-эффектом. С учетом переменной теплоемкости и диссоциации расчеты производили Льюис и Эльбе [4]. Махе-эффект оказывает влияние на количественные закономерности образования окиси азота в быстрогорящих смесях. В рассматриваемом примере горения окиси углерода пониженная по сравнению с расчетной максимальная температура зависит от теплоотдачи за время горения. Действительно, максимальное давление достигается лишь через 0.4 сек. после воспламенения, теплоотдача за это время значительна. Время сгорания отдельного элемента попрежнему достаточно мало — меньше 0.001 сек., по оценке, основанной на теории распространения пламени [5, 6]. Теплоотдача за время сгорания элемента пренебрежимо мала, и повышение температуры на величину $\frac{Q}{C_p}$, т. е. достижение температуры T_p в момент сгорания рассматриваемого элемента, происходит практически полностью.

Общее повышение давления происходит сравнительно медленно. Поэтому, вследствие теплоотдачи, в ходе сгорания следующих элементов температура элемента, сгоревшего ранее, несмотря на сжатие, не повышается, а понижается. Из этих рассуждений следует, что максимальная температура каж-

дого отдельного элемента не ниже температуры горения при постоянном давлении T_p . Это утверждение остается справедливым и в том случае, когда измеренная по давлению температура T_a ниже T_p ; тут нет противоречия, так как различные элементы достигают температуры T_p в различные моменты времени, так что мгновенная средняя по всей массе температура (которую и измеряет давление) может быть и ниже величины T_p : в момент, когда одни элементы достигли этой температуры, другие либо еще не сгорели, либо уже остыли, средняя температура все время ниже T_p .

Для суждения о наличии или отсутствии сверхравновесных количеств окиси азота при взрыве медленно горящих смесей необходимо сравнивать наблюдаемый выход с равновесным $[\text{NO}]_p$ при той температуре T_p , которая заведомо достигается в каждом элементе, как бы низка ни была максимальная средняя температура T_a , измеренная по давлению. В рассмотренном примере, 23.5% CO, $T_p=2180^\circ\text{K}$, $[\text{NO}]_p=0.46\%$, тогда как $\text{NO}=0.33\%$. Таким образом, наблюдаемый выход в действительности меньше равновесного, и приведенный пример не позволяет сделать вывод о нетермической природе реакции.

Приведенный пример типичен: во всей серии опытов со смесями CO + воздух при $P_0=5$ кг/см² велико время горения, велики теплотери и интересующие нас величины расположены в таком порядке:

$$[\text{NO}]_a < \text{NO} < [\text{NO}]_p < [\text{NO}]_m.$$

При замене 5 или 10% CO на H₂ распространение пламени ускоряется, растут давление и измеренная температура и — в противоположность данным Бона — несколько возрастает и количество NO.

Пример: 25.5%CO + воздух, $t=0.26$ сек., $T_a=1960^\circ\text{K}$, $\text{NO}=0.30\%$; 23%CO + 2.5%H₂ + воздух, $t=0.07$ сек. $T_a=2190^\circ\text{K}$, $\text{NO}=0.41\%$.

Причину повышения T_a и увеличения выхода NO мы видим в более быстром повышении давления и приближении к адиабатическому сжатию. Любопытно отмеченное в опытах при $P_0=200$ мм Hg в стеклянной аппаратуре изменение количества окиси азота при переносе места зажигания в центр колбы P .

(рис. 1): условия протекания химических реакций во фронте пламени не изменяются, изменяются лишь условия последующего сжигания продуктов горения. Детально вопрос исследован Франк-Каменецким (см. главу IV). Здесь же отметим только, что влияние условий сжигания продуктов горения на количество окиси азота доказывает термическую природу реакции, так как влияет сжатие после горения, по окончании реакции топлива с кислородом; с точки зрения индуцированной реакции такое влияние было бы невозможно.

§ 4. Экспериментальные исследования окисления азота при горении в струе при постоянном давлении

Методика работы. Опыт состоял в длительном сжигании светильного газа в смеси кислорода и азота в специальной скоростной горелке. Продукты горения двигались с большой скоростью; отбор газов для определения их состава и содержания окиси азота производился в различных точках потока; таким образом, можно было определить глубину протекания реакции горения светильного газа с кислородом и реакции окисления азота для газа, находившегося различное время в приборе, от входа в горелку до места отбора газа. Схема прибора изображена на рис. 10. Воздух поступал из общеинститутской сети под избыточным давлением 0.4 кг/см^2 ; кислород получался испарением жидкого кислорода, находившегося в сосуде Дьюара, нихромовой спиралью, через которую пропускался электрический ток, нагревался до комнатной температуры в змеевике и смешивался с воздухом. Смесь кислорода с воздухом поступала в центральную трубку горелки. Светильный газ из сети поступал в кольцевое пространство горелки. Сильная струя кислородоазотной смеси инжестировала газ, создавая в кольцевом пространстве разрежение. Инжекция нужна практически для того, чтобы обеспечить достаточный расход газа при малом давлении в сети (0.006 ат); вместе с тем сильная инжекция свидетельствует о хорошем перемешивании газа и воздуха. Мгновенный расход воздуха и газа регулировался кранами, расход кислорода — силой тока в цепи. Расход определялся измерительными шайбами и контролировался взвешиванием сосуда с кислородом до и после опыта и анализом

состава кислородовоздушной смеси (после тройника) и продуктов горения. Горение происходило в расширяющемся конусе. Продукты реакции поступали в трубу из нержавеющей стали. Отбор продуктов горения на анализ производился медной водоохлаждаемой трубкой через капилляр внутренним диаметром

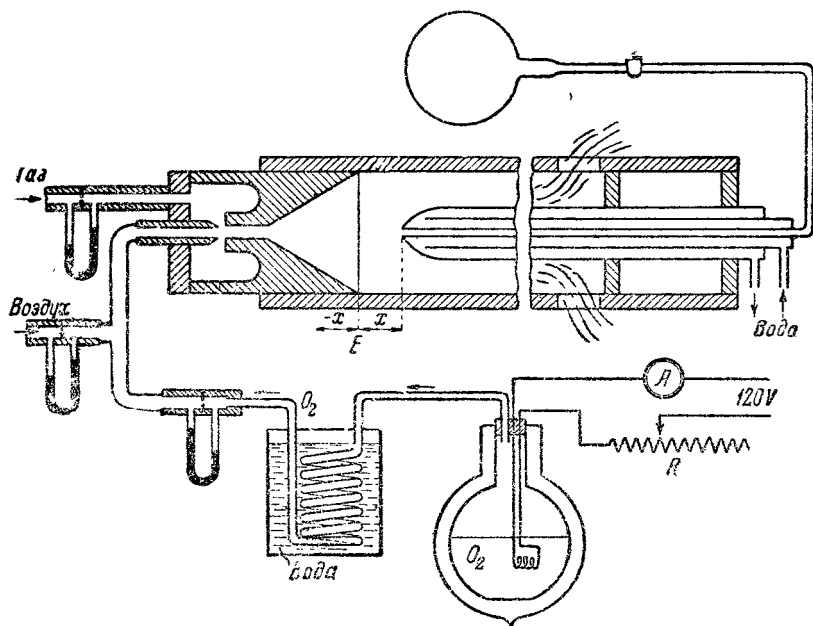


Рис. 10. Схема струйной экспериментальной установки

1.5 мм. Стрелка, приваренная к трубке, указывала на шкале, нанесенной на отбирающую трубку, место отбора газа, т. е. расстояние x от выходного сечения конуса горелки¹. Отбор всегда производился из точки, расположенной на оси трубы. Кислородоазотная смесь содержала от 28 до 35% O_2 (в большинстве опытов 30.5% O_2). Средний состав светильного газа:

45% CH_4 ; 46% H_2 ; 4% CO ; 2.8% N_2 ; 0.2% O_2 ; 2% CO_2 ;

калорийность 5500—6000 ккал/м³. Окись азота определялась, как обычно, поглощением водой и титрованием. Контрольным

¹ Если место отбора находится внутри конуса, то расстояние x берется со знаком минус. Стрелка и шкала на рисунке 10 не показаны.

опытами по сжиганию газа при низкой температуре и анализом по Деварду (восстановление азотной и азотистой кислоты до NH_3 , перегонка и поглощение NH_3 кислотой), мы убедились в отсутствии в газе заметных количеств серы и в том, что определяемая обычным способом кислотность зависит от азотной и азотистой кислот.

Результаты. На рис. 11 точками представлены результаты типичного опыта. По оси абсцисс отложено расстояние x , по оси ординат —

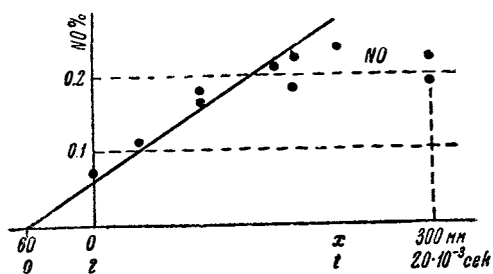


Рис. 11. Результаты эксперимента на струйной установке

содержание окиси азота в продуктах горения (в объемных процентах, после конденсации паров воды). Условия опыта таковы: состав кислородовоздушной смеси 30.4% O_2 , 69.6% N_2 . Расход кислородовоздушной смеси равен 1.78 нормальных литров в секунду.

Содержание кислорода в продуктах горения 2.45% O_2 , так что количество кислорода, подаваемое в горелку, в 1.075 раза больше необходимого для полного сжигания газа. Вычисленная температура горения при постоянном давлении (без учета тепловых потерь) 2435°K. Расход 1.78 л/сек кислородовоздушной смеси соответствует расходу 17.3 л/сек, нагретых до 2435°K продуктов горения. Зная сечение трубы (11.2 см², \varnothing 38.5 мм), находим линейную скорость движения продуктов горения в трубе — около 15 м/сек. При помощи этой скорости вычислено время пребывания газа в трубе при различных положениях места отбора; соответствующая шкала приведена на рис. 11 внизу. В расчет времени пребывания в трубе включено и время пребывания в конусе, равное 0.002 сек. Как видно из рисунка, образование окиси азота происходит постепенно, в течение приблизительно 0.01 сек.

Между тем, химический анализ газов показывает, что уже в точке отбора $x = -20$ мм (т. е. при отбирающей трубке, по-

двуженной на 20 мм внутрь конуса), когда время пребывания газа в конусе до отбора равно 0.001 сек, реакция горения светильного газа закончилась, и содержание кислорода упало до 2.5%. Прямое наблюдение пламени при конусе, вынутом из трубы, подтверждает тот факт, что горение полностью заканчивается внутри конуса, причем теплонапряженность горения более 500 000 000 кал/час м³. Опыт с полной наглядностью показывает, что образование окиси азота идет после того, как закончилось горение; таким образом, опровергается теория индуцированного окисления азота.

Наклонная прямая, приведенная на рис. 11, представляет собой результат теоретического расчета протекания термической реакции образования окиси азота в продуктах горения при температуре 2435° К. Равновесное количество окиси азота при этой температуре равно 0.74%, начальная скорость образования окиси азота — 25 объемных процентов в 1 сек. Как видно из рисунка, скорость образования окиси азота вначале хорошо совпадает с вычисленной. Далее наблюдается отставание, которое естественно объясняется падением температуры продуктов горения по мере их движения по трубе. В основу теоретической кривой положено выражение скорости реакции, найденное нами из исследования кинетики реакции во взрыве, к выводу о котором мы переходим в следующих главах (§ 9).

В литературе имеются указания, что для образования окиси азота при горении в горелке при постоянном давлении необходимо повышенное давление [1, 7]; из этих данных в сопоставлении с независимостью равновесия окисления азота от давления делались далеко идущие выводы о нетермическом механизме реакции. В действительности в упомянутых работах исследовались пламена с весьма малым расходом горючего, с малым размером пламени и быстрым охлаждением продуктов горения при перемешивании их с окружающими пламя газами. Повышение давления увеличивало выход за счет ускорения реакции и замедления перемешивания. Наши опыты как приведенные выше, так и более ранние, в которых достигалась еще более высокая температура горения (за счет увеличения содержания кислорода и горючего — водорода), показали, что при большом расходе горючего — в 1000 раз больше, чем в цитированных опытах,

удается наблюдать образование окиси азота при горении при атмосферном давлении [ср. также (8)].

Благодаря интенсивному смешению и сжиганию нам удалось пойти дальше простой констатации образования окиси азота и проследить за ходом процесса.

Выводы

1. Показано, что образование окиси азота при взрыве, в первом приближении, зависит от количества кислорода и азота в продуктах взрыва и калорийности взрывчатой смеси, но не от химической природы горючего.

2. Физическое тепло при подогреве смеси влияет на выход окиси азота так же, как химическая энергия взрыва.

3. Во всех опытах выход окиси азота меньше равновесного количества при максимальной достигнутой температуре.

4. При горении в струе образование окиси азота происходит после окончания горения топлива.

5. Приведенные данные доказывают термическую природу реакции: образование окиси азота зависит лишь от высокой температуры взрыва или пламени, но непосредственно не связано с реакцией горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bone. Gaseous Combustion at High Pressures, London, 1929.
 2. Häusser. Stahl u. Eisen **41**, 956, 1921; Zs. VDY, **56**, 1157, 1912.
 3. Maché. Physik der Verbrennungserscheinungen. Leipzig, 1918.
 4. Lewis a. Elbe. J. Chem. Phys. **3**, 63, 1935.
 5. Зельдович и Франк-Каменецкий. ЖФХ **12**, 100, 1938.
 6. Зельдович. Теория горения и детонации газов. Изд-во АН СССР., Л., 1944.
 7. Liveing a. Dewar. Proc. R. Soc. **49**, 217, 1890.
 8. Salvadori Gaz. Chim. Ital. **30**, II, 389, 1900.
-

Глава II

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВО ВЗРЫВЕ

§ 5. Образование и разложение окиси азота во взрыве. Определение теплоты активации реакции

Представление о термической природе окисления азота приводит к определенным выводам о соотношении между образованием и разложением окиси азота во взрыве и равновесной концентрацией окиси азота при температуре взрыва; последняя (равновесная концентрация) может быть вычислена независимо из термохимических данных. Первой задачей является проверка этих соотношений. Степень приближения полученного после взрыва количества окиси азота к равновесному характеризует скорость реакции и время реакции во взрыве. Сделав естественное предположение о том, что в одинаковых условиях взрыва (объем сосуда, начальное давление) время реакции одинаково, можно было исследовать влияние температуры взрыва на скорость реакции. Протекание реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ в смесях с добавлением окиси азота вызвало некоторые осложнения в методике эксперимента и обработке результатов.

Методика опыта. Опыты проводились сериями, с одинаковым валовым составом и одинаковой начальной плотностью смеси при различных начальных содержаниях окиси азота. Так, в одной серии испытывались: 190 мм Hg взрывчатой смеси + 5 мм Hg кислорода + 5 мм Hg азота, $P_0 = 200$ мм Hg и (в другом опыте) 190 мм Hg взрывчатой смеси + 10 мм Hg окиси азота; в последнем случае, за счет реакций окисления

NO до NO₂ и N₂O₄, начальное давление составляло 194.5 мм Hg. Двоокись азота быстро реагирует со ртутью, выводя из строя ртутные манометры. Поэтому приготовление смеси производилось в таком порядке: первой в колбу подавалась окись азота, полученная действием азотной кислоты на медь и очищенная фракционированной перегонкой. Давление окиси азота измерялось видоизмененным манометром Маклеода, который после измерения отключался. Взрывчатая смесь подавалась из промежуточной колбы известного объема с манометром; о количестве взятой взрывчатой смеси судили по падению давления в промежуточной колбе. Воспламенение смеси производилось через 10 мин. после ее приготовления; непосредственно начальное давление смеси, содержащей NO₂, перед взрывом не определялось. Количество окиси азота в продуктах взрыва определялось, как обычно. Опыты производились с водородными смесями с боковым зажиганием.

Образование и разложение двоокиси азота. Прежде чем перейти к вопросу о реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, рассмотрим вторичную реакцию $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$. Скорость и равновесие этой реакции исследованы Боденштейном [1]. При комнатной температуре реакция окисления практически необратима, скорость ее может быть выражена уравнением

$$\frac{dNO_2}{dt} = -\frac{dNO}{dt} = a \cdot NO^2 \cdot O_2. \quad (5-1)$$

Если время выражено в секундах, а все концентрации в миллиметрах ртутного столба, то $a = 10^{-4}$ мм⁻² сек⁻¹. Интегрируя (5-1), найдем

$$\frac{1}{NG} = \frac{1}{NO_0} + at O_2. \quad (5-2)$$

При NO₀ = 10 мм Hg, O₂ = 100 мм Hg и t = 600 сек найдем NO = 0.16 мм Hg, таким образом, более 98% введенной окиси азота превращается в двоокись перед взрывом. Напротив, при температуре выше 1500° NO₂ распадается на кислород и окись азота, причем

$$\frac{dNO_2}{dt} = -\frac{dNO}{dt} = -bNO_2^2. \quad (5-3)$$

Величина b связана с a и константой равновесия. Экстраполируя данные Боденштейна и интегрируя уравнение (5-3), можно найти время, потребное для того, чтобы двуокись азота на 90% или 99% превратилась в окись азота (начальное содержание NO_2 —10 мм Hg при комнатной температуре). Полученные значения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Температура, °К	2000°	3000°
Время разложения на 90 %	$7 \cdot 10^{-5}$ сек.	$1.7 \cdot 10^{-6}$ сек.
Время разложения на 99 %	$8 \cdot 10^{-4}$ сек.	$2 \cdot 10^{-5}$ сек.

Превращение NO_2 в NO происходит значительно быстрее последующих реакций NO ; таким образом, мы в праве говорить о реакциях NO , хотя в действительности перед взрывом смесь содержит NO_2 . В расчетах теоретической температуры взрыва смесей, содержащих окись азота, мы в дальнейшем будем учитывать затрату энергии на разложение NO_2 , так как это разложение происходит ранее начала интересующих нас реакций NO .

Результаты опытов. Приводим результаты типичной серии опытов. Валовой состав смеси 24% H_2 , 38% O_2 , 38% N_2 , $P_0=200$ мм Hg. Обозначения — NO_0 — начальное содержание окиси азота до взрыва, NO_K — конечное (после взрыва), NO_0 и NO_K выражены в мм ртутного столба при температуре 290°K; для перехода к объемным процентам достаточно разделить соответствующие давления на 2 (так как один процент от общего давления равен 2 мм Hg)

Т а б л и ц а 2

NO_0 , мм Hg	0	1.29	2.26	3.50	7.16	10.08
NO_K , мм Hg	0.50	1.67	2.50	3.30	5.73	7.55

При малой NO_0 получаем увеличение количества окиси азота после взрыва, $\text{NO}_K > \text{NO}_0$; при большой NO_0 преобладает разложение окиси азота, $\text{NO}_K < \text{NO}_0$. Интерполяцией данных табл. 2 находим то количество окиси азота, обозначаемое дальше $\{\text{NO}\}$, которое не изменяется при взрыве $\text{NO}_0 = \text{NO}_K =$

$\{NO\} = 2.9$ мм Hg. В приведенном примере теоретическая температура взрыва T_m равна $2350^\circ K$ и равновесное содержание окиси азота при этой температуре $[NO] = 2.78$ мм Hg, величины $[NO]$ и $\{NO\}$ весьма близки друг к другу, как и следовало ожидать, если предполагать, что образование и разложение происходят при температуре, близкой к T_m . Однако при более высокой температуре взрыва $\{NO\}$ заметно меньше $[NO]$. Приводим пример: валовый состав — 40% H_2 , 40% O_2 , 20% N_2 .

Таблица 3

NO_0 , мм Hg	0	2.63	7.15
NO_k , мм Hg	2.41	2.45	2.52

По данным табл. 3 находим $\{NO\} = 2.447$ мм Hg. Между тем, $T_m = 2850^\circ K$, $[NO] = 3.87$ мм Hg. Отставание $\{NO\}$ от $[NO]$ свидетельствует о значительном разложении окиси азота в ходе охлаждения.

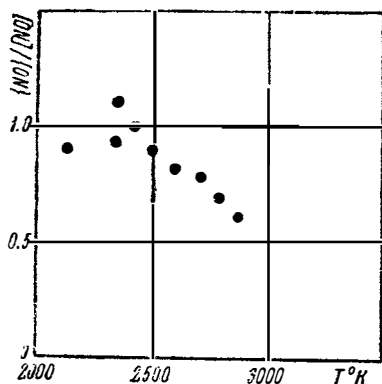


Рис. 12. Количество NO, не изменяющееся при взрыве

На рис. 12 представлено отношение $\frac{\{NO\}}{[NO]}$ в зависимости от T_m . Как видно из рис. 12, при температуре ниже $2500^\circ K$ отношение в среднем равно 1:

$$\{NO\} \cong [NO].$$

Для того чтобы из результатов такого рода, как приведенные в табл. 2 и 3, получить сведения о кинетике реакции, составим уравнение обратимой бимолекулярной реакции

$$\frac{dNO}{dt} = K' N_2 \cdot O_2' - K NO^2 \quad (5-4)$$

и проинтегрируем его в схематизированных предположениях, полагая, что реакция идет только в течение определенного времени τ , причем в это время температура постоянна, так что постоянны константы K и K' .

Из того экспериментального факта, что концентрация, равная $\{NO\}$, при взрыве не изменяется, следует

$$K'N_2 \cdot O_2' = K \{NO\}^2. \quad (5-5)$$

После этой подстановки интегрированием уравнения найдем

$$K\tau = \frac{1}{2\{NO\}} \ln \frac{(\{NO\} - NO_0)(\{NO\} + NO_N)}{(\{NO\} + NO_0)(\{NO\} - NO_N)}. \quad (5-6)$$

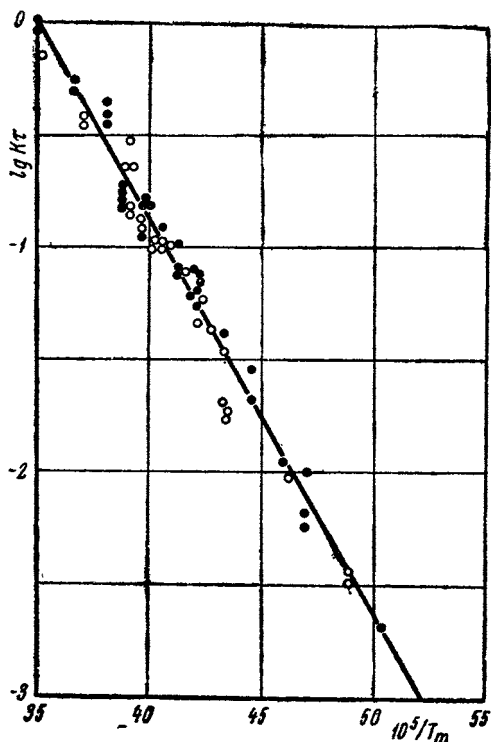


Рис. 13. Зависимость $K\tau$ от температуры.

В серии опытов с одинаковым начальным давлением, в сосудах одинакового размера можно предположить, что будет одинаково и время реакции τ , зависящее от скорости охлаждения. Опыты, ограничивающиеся анализом конечного содержания окиси азота в охлажденных продуктах взрыва, принципиально дают только произведение константы скорости на время $K\tau$, а не

на каждую из этих величин в отдельности. Изучая зависимость произведения $K\tau$ от температуры взрыва, можно определить температурную зависимость и теплоту активации реакции. На рис. 13 отложен $\lg K\tau$ как функция от обратной температуры $1/T_m$. В каждой серии с постоянным валовым составом смеси для расчета $K\tau$ использованы данные по образованию окиси азота, $\text{NO}_0=0$ (сплошные кружки на рис. 13) и данные по разложению окиси азота, $\text{NO}_0=7$ или 10 мм Hg, от 2 до 5 раз большие $\{\text{NO}\}$ (пустые кружки на рис. 13)¹.

Теплота активации реакции разложения окиси азота, к которой относится константа K , равна по этим данным $A = 82 \pm 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ². Особенно следует отметить отсутствие систематических расхождений между данными по образованию и по разложению окиси азота, что доказывает правильность принятой пропорциональности скорости разложения квадрату кон-

¹ Для смесей с малым содержанием водорода и низкой температурой взрыва, в которых экспериментальное определение $\{\text{NO}\}$ затруднительно, мы пользовались равенством $\{\text{NO}\} = [\text{NO}]$, установленным для температуры ниже 2500° К (в условиях наших опытов), и подставляли в (5-6) расчетное $[\text{NO}]$. Обработка данных, полученных в смесях с большим содержанием водорода и высокой температурой взрыва, в которых $\{\text{NO}\} < [\text{NO}]$, содержит предположения, кажущиеся нелогичными или недостаточно обоснованными: 1) мы относим найденное $K\tau$ к максимальной температуре взрыва T_m , а в (5-6) подставляем не равновесное количество $[\text{NO}]$ при этой температуре, а меньшую величину $\{\text{NO}\}$, которая находится в равновесии с имеющимся кислородом и азотом при более низкой температуре; 2) мы полагаем время реакции τ низкотемпературных взрывов таким же, как и при взрывах высокой температуры, в которых имеет место разложение в ходе охлаждения. Точная теория протекания реакции при переменной температуре, развитая ниже (§ 7, приложение I) оправдывает эти предположения.

² Пределы погрешности $\pm 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ найдены так: определялись значения A , при которых средний квадрат отклонения экспериментальных данных от зависимости $\ln K\tau = B - \frac{A}{RT}$ вдвое больше, чем для того A , которое дает минимум среднего квадратичного отклонения; при этом для каждого A подбиралось наилучшее значение B . Указанные значения A оказались равными 74 и 92 ккал. В расчете использованы данные более 50 опытов.

центрации окиси азота¹. При этом исследован интервал температур (от 2000 до 2900°K), в котором константа скорости меняется в 300 раз. Как видно из рис. 13, с разбросом, зависящим от неизбежных ошибок опытов и расчетов, точки действительно укладываются на прямую в координатах $\lg K\tau, \frac{1}{T_m}$, т. е. имеет место аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры.

Термодинамическое соотношение между скоростью прямой и обратной реакции дает возможность определить теплоту активации A' реакции образования азота

$$A' = A + 2Q = 82 \pm 10 + 2 \cdot 21.4 = 125 \pm 10 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}},$$

где Q — теплота разложения моля окиси азота.

Вследствие неравномерного распределения температуры в продуктах взрыва в результате адиабатического сжатия в ходе взрыва (Махе-эффект, см. § 3) найденные средние значения A и A' следует считать, скорее, несколько заниженными. С учетом этого для упрощения расчетов в дальнейшем принято

$$A = 86 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = 4Q,$$

$$A' = 129 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}} = 6Q.$$

§ 6. Теория подобия протекания химической реакции во взрыве

Рассмотрим вопрос о величинах, определяющих количество окиси азота в продуктах взрыва. Нетрудно их перечислить: концентрации кислорода и азота в продуктах взрыва, температура взрыва (зависящая, в первую очередь, от содержания горючего во взрывчатой смеси), скорость охлаждения продуктов взрыва, выражение константы равновесия C (теплота реакции Q и предэкспоненциальный множитель $B, C = Be^{-Q/RT}$), выражение константы скорости реакции разложения окиси азота —

¹ Попытка обработки данных в предположении, что скорость распада окиси азота пропорциональна самой концентрации окиси азота, приводит к значительным систематическим расхождениям.

K (теплота активации A и предэкспоненциальный множитель D , $K = D e^{-A/RT}$). Константа скорости образования окиси азота — K' выражается через K и C и потому можно ее не рассматривать¹.

Ограничимся взрывами практически мгновенными: в этом случае мы можем не рассматривать время достижения максимальной температуры и теплотери за это время. Максимальную температуру в этом случае можно отождествить с теоретической температурой взрыва. Но и после таких упрощений число величин, определяющих интересующий нас выход окиси азота, остается большим. Задача теории подобия заключается в том, чтобы логическим анализом и анализом размерностей рассматриваемых величин представить интересующие нас зависимости в виде наиболее простом и удобном для экспериментального исследования. Первый шаг заключается в вычислении равновесного при теоретической температуре содержания окиси азота — $[NO]$. Эта величина, в которую входят O_2, N_2, B, Q, T_m , является естественным масштабом для интересующего нас количества окиси азота в продуктах взрыва — NO . Мы можем определить безразмерный выход окиси азота как отношение $NO/[NO]$.

Безразмерный выход окиси азота зависит от кинетики, от подвижности реакции, причем зависимость эта носит сложный характер. Малая подвижность приводит к тому, что за время взрыва не успевает образовываться достаточное количество NO и реакция останавливается при малом выходе вследствие охлаждения. Напротив, при излишней подвижности, в ходе взрыва безразмерный выход почти достигает единицы, но реакция остается подвижной и далее, в ходе охлаждения, когда текущее значение равновесной концентрации уменьшится, безразмерный выход будет меньше единицы вследствие разложения в ходе охлаждения.

Безразмерный выход зависит от подвижности реакции; но что считать мерой подвижности реакции? В первую очередь мы обращаемся к величине константы скорости реакции при мак-

¹ В принципе можно было бы ввести K' и не рассматривать K , однако, как мы увидим, это осложнило бы формулы.

симальной температуре $K(T_m)$, сокращенно K_m . Однако безразмерный выход окиси азота может зависеть лишь от безразмерного критерия подвижности. Константа скорости бимолекулярной реакции имеет размерность (время)⁻¹ (концентрация)⁻¹. Безразмерный критерий подвижности мы получим из константы скорости, только умножив ее на время реакции τ (зависящее от скорости охлаждения) и на концентрацию; за масштаб концентрации была еще раньше выбрана равновесная концентрация $[\text{NO}]$ при расчетической температуре. Таким образом, безразмерный критерий подвижности реакции имеет вид

$$K_m \tau [\text{NO}], \quad (6-1)$$

и теория подобия приводит к существованию зависимости

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = f(K_m \tau [\text{NO}]). \quad (6-2)$$

Иначе, при том не из соображений размерности, а непосредственно из кинетического уравнения, критерий подвижности можно вывести следующим способом: напомним кинетическое уравнение в общем виде для произвольного значения температуры в ходе охлаждения

$$\frac{d\text{NO}}{dt} = K' \text{N}_2 \cdot \text{O}_2' - K \cdot \text{NO}^2. \quad (6-3)$$

Подставляя текущее — при данной температуре — значение равновесной концентрации (NO), перепишем это уравнение так:

$$\frac{d\text{NO}}{dt} = K (\text{NO})^2 - K \cdot \text{NO}^2. \quad (6-4)$$

Предположим, что константа скорости и равновесное количество меняются по определенным законам в зависимости от отношения времени t , истекшего с момента взрыва, к величине τ , которую мы назвали временем реакции и которая характеризует скорость охлаждения. Законы эти различны для константы скорости и для равновесного количества, но одинаковы для различных взрывов. В начальный момент

$$t = 0, T = T_m, K = K_m, (\text{NO}) = [\text{NO}]. \quad (6-5)$$

В произвольный момент времени t

$$K = K_m f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right), \quad (\text{NO}) = [\text{NO}] \cdot f_2 \left(\frac{t}{\tau} \right). \quad (6-6)$$

Дифференциальное уравнение кинетики может быть записано в следующем виде:

$$\frac{d(\text{NO}) / [\text{NO}]}{dt / \tau} = K_m \tau [\text{NO}] \cdot f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right) \left[f_2^2 \left(\frac{t}{\tau} \right) - \frac{\text{NO}^2}{[\text{NO}]^2} \right]. \quad (6-7)$$

Отсюда следует, что интересующая нас безразмерная величина $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ в конце процесса, при большом $\frac{t}{\tau}$ — является интегралом уравнения, в которое, кроме общих для всех взрывов функций f_1 и f_2 , входит только характерное для данного взрыва значение произведения $K_m \tau [\text{NO}]$ — введенного выше критерия подвижности. Таким образом, рассмотрение дифференциального уравнения приводит к полученному нами выше методом анализа размерностей соотношению (6-2). Точное определение величины τ и интегрирование уравнения кинетики в определенных предположениях о виде f_1 и f_2 отложим до следующего § 7. Здесь мы найдем при помощи качественных соображений выражения функции f формулы (6-2), изображающей зависимость безразмерного выхода от критерия подвижности в двух предельных случаях — весьма малой и весьма большой подвижности реакции.

Первый предельный случай малой подвижности реакции осуществляется в смесях с малым содержанием горючего. В этом случае безразмерный выход $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ мал на протяжении всего процесса, и можно пренебречь разложением окиси азота. Количество окиси азота прямо пропорционально константе скорости и времени реакции. Пренебрегая разложением окиси азота, мы можем непосредственно написать, определяя соответствующим образом τ ,

$$\text{NO} = K'_m \text{N}_2 \cdot \text{O}'_2 \cdot \tau = K_m [\text{NO}]^2 \cdot \tau, \quad (6-8)$$

или в форме зависимости между безразмерными величинами

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = K_m [\text{NO}] \cdot \tau. \quad (6-9)$$

Так как безразмерный выход всегда меньше 1, т. е. $NO < [NO]$, очевидно, что последнее соотношение может быть справедливо лишь при $K_m [NO] \tau < 1$; его можно рассматривать как первый член разложения в ряд функций f формулы (6-2) по степеням $K_m [NO] \tau$.

Второй предельный случай большого критерия подвижности реакции $K_m [NO] \tau \gg 1$ осуществляется в смесях, богатых горючим.

Для получения зависимости обратимся к тому экспериментальному факту, что предварительная добавка окиси азота в этих смесях практически не влияет на содержание окиси азота в охлажденных продуктах взрыва. Отсюда можно заключить, что в рассматриваемом предельном случае абсолютное количество окиси азота в продуктах не зависит от достигнутой во взрыве максимальной температуры. Действительно, сравним в одинаковых условиях два взрыва, в одном из которых достигнута температура T_{m1} , а в другом T_{m2} , причем $T_{m2} > T_{m1}$ и обе температуры настолько высоки, что подвижность можно считать высокой. Во втором взрыве, в котором максимальная температура T_{m2} по условию выше, чем в первом, температура T_{m1} достигается в какой-то момент в ходе охлаждения. В чем заключается разница между состоянием продуктов второго взрыва в этот момент и начальным состоянием продуктов первого взрыва, когда температуры их одинаковы и равны T_{m1} ? Продукты второго взрыва в этот момент, после определенного периода охлаждения, уже содержат значительное количество окиси азота; продукты первого взрыва в начальный момент окиси азота не содержат. Но, как уже упоминалось, из специальных опытов с добавкой окиси азота в исходную смесь (см. § 5 табл. 3) мы знаем, что содержание окиси азота в смеси в первый момент после взрыва не влияет на выход окиси азота в продуктах взрыва в случае высокой температуры взрыва.

Воспользуемся утверждением о независимости выхода от максимальной температуры взрыва для определения вида функциональной зависимости f формулы (6-2) при

$$K_m [NO] \tau \gg 1.$$

Для этого выпишем в явном виде

$$\begin{aligned} \text{NO} &= [\text{NO}] f(K_m [\text{NO}] \tau) = C(T_m) \sqrt{N_2 \cdot O_2} f(K_m (T_m) C(T_m) \sqrt{N_2 \cdot O_2} \tau) = \\ &= B e^{-Q/RT_m} \sqrt{N_2 \cdot O_2} f(D e^{-A/RT_m} \cdot B e^{-Q/RT_m} \cdot \sqrt{N_2 \cdot O_2} \cdot \tau). \end{aligned} \quad (6-10)$$

Для того чтобы определенная таким образом величина NO не зависела от T_m , т. е. для того чтобы сократилась зависимость от T_m равновесного количества [NO] и критерия подвижности $K[\text{NO}]\tau$, необходимо, чтобы функция f была степенной с показателем $-\frac{Q}{A+Q}$. Положив округленно $A=4Q=86 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$,

получаем предельный закон выхода окиси азота в смесях с высокой температурой взрыва и большой подвижностью реакции. В форме связи между безразмерными критериями закон имеет вид

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = \alpha (K_m [\text{NO}] \tau)^{-0,2}. \quad (6-11)$$

Раскрывая выражения [NO] и K_m , перепишем последнюю формулу в виде, показывающем независимость выхода от температуры.

$$\text{NO} = \alpha (B \sqrt{N_2 \cdot O_2})^{0,8} D^{-0,2} \tau^{-0,2}. \quad (6-12)$$

В этих формулах α — численная константа, которая должна быть найдена интегрированием уравнения, B и D — предэкспоненциальные множители в выражениях константы равновесия и константы скорости.

Формулы (6-11) и (6-12) являются примером силы методов теории подобия, так как из соображений о температурной зависимости выхода окиси азота удалось вывести совершенно неочевидную зависимость этого выхода от скорости охлаждения (т. е. от времени τ). Как видно из формулы, опыт со взрывом весьма высокой температуры позволяет найти D измерением скорости охлаждения и количества окиси азота в продуктах, без учета достигнутой во взрыве температуры.

Вследствие сложного распределения температуры в продуктах взрыва (Махе-эффект, см. § 3) возможность расчета D и абсолютного значения константы скорости безотносительно к T_m весьма полезна и была нами использована (см. ниже, § 8).

Физический смысл формул, относящихся ко второму предельному случаю, можно пояснить так: конечный выход окиси азота определяется не максимальной температурой, а той температурой, при которой разложение окиси азота перестанет следовать за падением равновесного количества в ходе охлаждения, окись азота «замерзнет». Температура эта T_3 при данной скорости охлаждения зависит от скорости реакции, и, наоборот, зная температуру «замерзания» реакции, можно определить абсолютное значение константы скорости. О температуре заморзания реакции можно судить по конечному выходу NO окиси азота, приравнивая его равновесному содержанию $[\text{NO}]_3$ при температуре заморзания. Выведенные выше формулы можно получить таким расчетом, если условие заморзания написать в виде

$$K(T_3) \{ \text{NO} \}_3 \tau = K(T_3) \cdot \text{NO} \cdot \tau = \text{const}. \quad (6-13)$$

В этой формуле K и $[\text{NO}]_3$ взяты при температуре заморзания T_3 ; величина константы (const) не может быть найдена рассуждениями. Эта константа однозначно связана с константой α формулы (6-11), теоретический расчет которой дан в следующем параграфе.

В целом теория подобия сводит вопрос о количестве окиси азота, образующейся при взрывах, к одной серии опытов, которой в принципе достаточно для определения характеристической кривой в безразмерных координатах $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ в зависимости от $K_m [\text{NO}] \tau$; такая кривая, полученная из опытов с водородными смесями с равным содержанием кислорода и азота в продуктах взрыва при $P_0 = 200$ мм Hg и объеме сосуда 3 л, представлена на рис. 14; величина $K_m [\text{NO}] \tau$ отложена в логарифмическом масштабе. При построении рис. 14 мы воспользовались тем выражением произведения $K \tau$, которое получилось при обработке данных по образованию и разложению окиси азота (§ 5)

$$K \tau = 1.86 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{82000}{RT}}. \quad (6-14) *$$

Пользуясь этим выражением, относящимся к определенным условиям, и зная, как зависит скорость охлаждения от условий

* Выражение (6-14) является уравнением прямой, проведенной на рис. 13, § 5.

(размера сосуда, давления, состава продуктов взрыва), мы сумеем рассчитать выход окиси азота в любом случае. Для этого термодинамическим расчетом найдем T_m и $[NO]$, подсчитаем по [6-14] $K\tau$, учтем изменение τ в условиях рассматриваемого опыта по сравнению с опытами серии, послужившей для вывода (6-14), и далее по кривой рис. 14 найдем $\frac{NO}{[NO]}$, соответствующее новому (с учетом изменения τ) значению $K_m [NO]\tau$. Как видно из рис. 14, $\frac{NO}{[NO]}$ достигает максимума около 0.65—

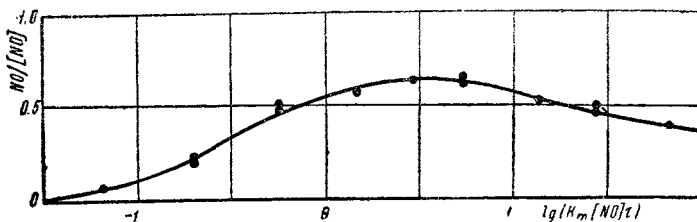


Рис. 14. Характеристическая кривая из опытов с оптимальными водородными смесями

—0.68 при определенном значении $K_m [NO]\tau$ и уменьшается в обе стороны. Один и тот же фактор, изменяющий $K_m [NO]\tau$ в определенное число раз, будет изменять выход окиси азота в ту или другую сторону в зависимости от того, в какой области производится исследование — до или после максимума характеристической кривой. Так, можно было предвидеть, что повышение давления или увеличение размера сосуда будет увеличивать количество окиси азота при малом $K_m [NO]\tau$ (низкой температуре взрыва) и уменьшать выход окиси азота при большом $K_m [NO]\tau$. Вывод этот был подтвержден Д. А. Франк-Каменецким (см. главу IV) в отношении влияния размеров сосуда и нами (см. § 8) и позже Садовниковым (см. главу V) в гораздо более широком интервале в отношении влияния давления.

§ 7. Математическая теория обратимой бимолекулярной реакции во взрыве

Нам предстоит здесь решить до конца, до численных результатов, задачу о протекании обратимой бимолекулярной реак-

ции в условиях переменной температуры, учитывая различную зависимость скорости прямой и обратной реакции от температуры. Мы ограничиваемся рассмотрением мгновенного взрыва, т. е. мгновенного подъема температуры до максимального значения, за которым следует охлаждение продуктов взрыва. Именно в ходе охлаждения и разыгрываются интересующие нас процессы образования и разложения окиси азота.

Математическая формулировка задачи определяется законом охлаждения. С одной стороны, желательно, чтобы при выбранном законе охлаждения сохранилось подобие (см. предыдущий § 6); тогда математическая задача сведется к определению одной функции, дающей зависимость безразмерного выхода от критерия подвижности. Для того чтобы было подобие, необходимо (см. ф-лы 6-6, 6-7), чтобы законы изменения константы скорости и равновесного количества при изменении температуры в ходе охлаждения были универсальными. При данном законе изменения температуры изменение константы скорости и равновесного количества зависит также от теплоты активации и теплоты реакции. С другой стороны очевидно, что закон охлаждения должен формулироваться так, что в данных условиях скорость охлаждения зависит только от температуры газа, но не зависит ни от теплоты активации, ни от равновесного количества окиси азота. Обоим условиям удовлетворяет единственный закон

$$\frac{dT}{dt} = -aT^2, \quad (7-1)$$

где T — абсолютная температура, a — константа, характеризующая скорость охлаждения¹.

¹ Для доказательства напомним необходимое для подобия условия (см. § 6, (6-6))

$$K = D e^{-\frac{A}{RT}} = K_m f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right).$$

Прологарифмируем это выражение

$$\ln K = \ln D - \frac{A}{RT} = \ln K_m + \ln f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right)$$

Этот закон охлаждения дает

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_m} + at; \quad (7-2)$$

$$K = De^{-\frac{A}{RT}} = De^{-\frac{A}{RT_m} - \frac{aA}{R}t} = K_m e^{-\frac{aA}{R}t}; \quad (7-3)$$

$$\begin{aligned} (\text{NO}) &= \sqrt{N_2 \cdot O_2} \cdot B \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} = \sqrt{N_2 \cdot O_2} \cdot B \cdot e^{-\frac{Q}{RT_m} - \frac{aQ}{R}t} = \\ &= [\text{NO}] e^{-\frac{aQ}{R}t}. \end{aligned} \quad (7-4)$$

Определим время реакции τ следующей формулой:

$$\tau = \frac{R}{A'a} = \frac{R}{(A + 2Q)a} = \frac{R}{6Qa}, \quad (7-5)$$

где A' — теплота активации реакции образования окиси азота. Подставляя в аррениусовскую зависимость скоростей реакции и равновесного количества окиси азота от температуры закон охлаждения и время реакции τ , найдем

и продифференцируем его по времени

$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{A}{RT^2} \cdot \frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{f_1' \left(\frac{t}{\tau} \right)}{f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right)}; \quad \frac{dT}{dt} = \frac{RT^2}{A\tau} \cdot \frac{f_1' \left(\frac{t}{\tau} \right)}{f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right)}.$$

Сопоставляя это выражение с тем условием, что скорость охлаждения зависит только от температуры, получим:

$$\begin{aligned} \frac{f_1' \left(\frac{t}{\tau} \right)}{f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right)} &= \text{const} = -b; \quad f_1 \left(\frac{t}{\tau} \right) = e^{-\frac{bt}{\tau}}; \\ \frac{dT}{dt} &= -\frac{bRT^2}{A\tau} = -aT^2; \quad a = -\frac{bR}{A\tau}; \quad \tau = \frac{bR}{Aa}. \end{aligned}$$

Величина b выбрана равной $2/3$, так чтобы для реакции образования окиси азота получить

$$\int_0^{\infty} K' dt = K'_m \tau.$$

$$K' = K'_m e^{-\frac{t}{\tau}}; \quad K = K_m e^{-\frac{4t}{6\tau}}; \quad (\text{NO}) = [\text{NO}] e^{-\frac{t}{6\tau}}. \quad (7-6)$$

Напомним, что K' — константа скорости образования, K — константа скорости разложения окиси азота. Таким образом, время реакции τ , вычисленное по формуле [7-5], представляет собой то время, в течение которого скорость прямой реакции образования окиси азота падает в e раз.

Введенный закон охлаждения действительно дает универсальные законы изменения констант и, следовательно, обеспечивает подобие хода реакции во взрывах при равном $K_m [\text{NO}]\tau$. Наконец, закон охлаждения (7-1) отлично согласуется с экспериментальными данными по охлаждению продуктов взрыва в широком интервале 3000—1500°K; как эмпирический закон (7-1) был предложен Боном [2]. Позже правильность его подтвердил Садовников. Дифференциальное уравнение обратимой реакции при этом имеет вид

$$\frac{d \frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}}{d \frac{t}{\tau}} = K_m [\text{NO}] \tau e^{-4t/6\tau} \left[e^{-2t/6\tau} - \frac{\text{NO}^2}{[\text{NO}]^2} \right]. \quad (7-7)$$

Надлежит интегрированием уравнения при начальном условии

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = 0, \quad \text{при} \quad \frac{t}{\tau} = 0, \quad (7-7a)$$

определить в зависимости от параметра $K_m [\text{NO}]\tau$ величину

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} \quad \text{при} \quad \frac{t}{\tau} \rightarrow \infty. \quad (7-7б)$$

Легко решить задачу при малом $K_m [\text{NO}]\tau$; в этом случае мало и $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$; пренебрегая квадратом этой величины в скобках, т. е. пренебрегая разложением окиси азота, найдем

$$\frac{d \frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}}{d \frac{t}{\tau}} = K_m [\text{NO}] \tau e^{-\frac{t}{\tau}}; \quad (7-8)$$

$$\frac{NO}{[NO]} = K_m [NO] \tau (1 - e^{-t/\tau}); \quad (7-9)$$

$$\text{при } \frac{t}{\tau} \rightarrow \infty, \quad \frac{NO}{[NO]} = K_m [NO] \tau. \quad (7-10)$$

Последняя формула совпадает с выражением (6-9) предыдущего параграфа и оправдывает название «времени реакции во взрыве», которое мы дали величине τ , определенной по формуле (7-5).

Для интегрирования уравнения в общем случае, при произвольном $K_m [NO] \tau$, были введены новые переменные

$$x = e^{-\frac{t}{6\tau}} (6K_m [NO] \tau)^{1/2}; \quad y = \frac{NO}{[NO]} \cdot (6K_m [NO] \tau)^{1/2}, \quad (7-11)$$

которые преобразуют уравнение (7-7) к виду

$$\frac{dy}{dx} = x^3 (y - x^2). \quad (7-12)$$

При различных значениях критерия подвижности теперь имеем одно и то же дифференциальное уравнение, но при различных начальных условиях. Для взрыва смесей без добавки окиси азота

$$\frac{t}{\tau} = 0, \quad x = x_0 = (6K_m [NO] \tau)^{1/2}, \quad y = 0. \quad (7-13)$$

Для определения $\frac{NO}{[NO]}$ в продуктах взрыва при $\frac{t}{\tau} \rightarrow \infty$ ищем значения

$$y \text{ при } x=0. \quad (7-14)$$

Уравнение (7-12) типа Рикатти не интегрируется в элементарных функциях. Однако оно имеет замечательное свойство [3]: прямой подстановкой можно доказать, что двойное отношение любых четырех интегралов уравнения $y, \zeta, \eta, \vartheta$ не изменяется при изменении аргумента x

$$\frac{d y - \eta \zeta - \vartheta}{d x y - \vartheta \zeta - \eta} = 0, \quad (7-15)$$

откуда

$$\frac{y - \eta}{y - \vartheta} \cdot \frac{\zeta - \eta}{\zeta - \vartheta} = \Gamma = \text{const.} \quad (7-16)$$

Используя это свойство, можно построить общий интеграл с одной произвольной константой Γ в виде

$$y = \frac{\eta(\zeta - \vartheta) - \Gamma\vartheta(\zeta - \eta)}{\zeta - \vartheta - \Gamma(\zeta - \eta)}, \quad (7-16a)$$

если найдены, например, численным интегрированием, 3 частных интеграла ζ, η, ϑ . Таких 3 частных интеграла были найдены нами разложением в ряды по степеням x при $x \ll 1$, разложением в ряд по степени $\frac{1}{x}$ при $x \gg 1$ и численным интегрированием по методу Рунге в средней области. При любом заданном значении $K_m[\text{NO}]\tau$ находим соответствующее x_0 по формуле (7-13), далее определяем константу Γ интересующей нас интегральной кривой, подставляя в (7-16) $y=0$ и значения η, ζ, ϑ при $x=x_0$, наконец, определяем конечный выход, находя $y(0)$ по формуле (7-16a) подстановкой найденного Γ и значений η, ζ, ϑ при $x=0$ и переходя от $y(0)$ к NO по формуле (7-11). Таким способом была построена вся кривая

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = f(K_m[\text{NO}]\tau),$$

которая представлена на рис. 15 (подробно об этом см. приложение I). На том же рисунке представлены и полученные интегрированием уравнения предельные законы

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = K_m[\text{NO}]\tau, \quad (7-17)$$

совпадающий с истинной кривой при $K_m[\text{NO}]\tau \leq 0.3$, и

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = 0.745 (K_m[\text{NO}]\tau)^{-1/3}, \quad (7-18)$$

совпадающий с истинной кривой при $K_m[\text{NO}]\tau \geq 3$. На рис. 15 дана также кривая максимального достигаемого в ходе взрыва количества окиси азота $\frac{\text{NO}_{\max}}{[\text{N}^{\cdot}]}$; количество, равное NO_{\max} , может быть получено при мгновенном охлаждении продуктов взрыва в соответствующий момент. Расхождение между кривыми $\frac{\text{NO}_{\max}}{[\text{NO}]}$ и $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ характеризует разложение оки-

си азота в ходе естественного охлаждения продуктов взрыва после достижения максимальной концентрации NO_{max} . Сопоставление опытных данных с расчетами (кривые рис. 14 и рис. 15, а также данные по разложению окиси азота) показывает общее качественное согласие опыта и теории как в отношении вида зависимостей, так и в отношении численного значения максимального выхода (от 0.65 до 0.68 — из опытных данных и 0.65 по расчету).

Вместе с тем имеются определенные количественные расхождения. Расчет дает для неизменяемой при взрыве концентрации

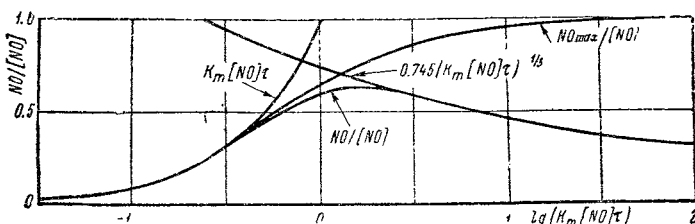


Рис. 15. Теоретическая характеристическая кривая

в пределе при низкой температуре взрыва

$$\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]} \leq \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.82, \quad (7-19)$$

тогда как на опыте (ср. рис. 12, § 5)

$$\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]} \cong 1. \quad (7-20)$$

При больших $K_m[\text{NO}]\tau$ вычисленные $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ на 12—13% меньше экспериментальных.

Расхождения, естественно, объясняются неравномерным распределением температуры в продуктах взрыва (Махе-эффект, см. § 3). Вследствие большой теплоты активации реакции образования окиси азота неравномерность температуры существенно увеличивает среднюю скорость реакции, даже при неизменной средней температуре продуктов взрыва. Теплота активации разложения меньше и скорость разложения увеличивается в меньшей степени, чем и объясняется увеличение $\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]}$.

Истинное значение константы скорости примерно в 2 раза меньше, чем было получено в § 5 и принято при построении рис. 14, § 6. Такому изменению константы отвечает сдвиг кривой рис. 14 влево, после которого опытная и расчетная кривая совпадут при больших $K_m[\text{NO}]\tau$; при малых $K_m[\text{NO}]\tau$ опытная кривая даст $\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ в 2 раза больше теоретического, что объясняется влиянием Махе-эффекта и согласуется с изменением $\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]}$ в этих смесях (подробно об этом см. приложение II). Не приводя здесь детальных расчетов реакции при учете Махе-эффекта, сделаем важный для дальнейшего качественный вывод: для надежного определения константы скорости реакции следует пользоваться данными по взрывам с высокой температурой, сопоставляя их с предельным законом с показателем — $1/5$ (ф-ла 7-18), в котором выпадает максимальная температура взрыва (см. § 6, ф-лы 6-11 и 6-12). Наконец, было теоретически рассмотрено образование окиси азота в том случае, если в ходе опыта производится резкое изменение (увеличение) скорости охлаждения — так называемая «закалка», применяемая с целью уменьшить разложение окиси азота в ходе охлаждения и таким образом увеличить выход окиси азота в богатых смесях. Экспериментально этот вопрос рассмотрен в гл. V; теоретический расчет см. приложение III.

§ 8. Взрывы при атмосферном давлении. Влияние давления и абсолютное значение константы скорости

Методика работы. Взрывы водородных смесей при атмосферном начальном давлении производились в цилиндре диаметром 180 мм, длиной 330 мм, объемом 8 л, сваренном из листовой нержавеющей хромоникелевой стали. Смесь готовилась по давлению, взрыв производился искрой при помощи автосвечи, ввинченной в верхнюю крышку. Перед опытом в цилиндр заливалось 100 см³ воды, так что взрывчатая смесь содержала 2% паров воды. После взрыва в цилиндр впускался кислород. Через два часа проба газа, содержащая небольшое количество непоглощенных окислов азота (около 5%), отбиралась в стеклянную колбу и анализировалась, как обычно. Вода

из цилиндра и промывные воды выливались в мерную колбу, и в части жидкости определялось количество поглощенной в цилиндре окиси азота. Вследствие коррозии металла методика анализа была изменена: 50 см³ раствора обрабатывалось 10 см³ 5% Н₂О₂. Перекись водорода разрушалась кипячением и затем, также при кипячении, раствор титровался 0.1 N NaOH в присутствии фенолфталеина. Изменение окраски индикатора происходило лишь после коагуляции гидроокиси железа. Метод был проверен анализом по Кьелдалю (с восстановлением связанного азота до аммиака) и анализом отмеренных количеств окиси азота, впущенных из пипетки в цилиндр.

Результаты. На рис. 16 отложен выход окиси азота, отнесенный к содержанию горючего в смеси в зависимости от содержания горючего при атмосферном давлении. Данные относятся к смесям, продукты горения которых содержат равное количество кислорода и азота. Для сравнения на том же рис. 16 отложены результаты опытов § 1 при давлении 200 мм Hg. Максимум NO/H₂ смещается с 32% Н₂ при 200 мм Hg к 28% Н₂ при 760 мм Hg, не меняясь по высоте в пределах погрешности опытов (NO/H₂ = 4.1%). При меньшем содержании Н₂ выход окиси азота увеличивается с ростом давления. При большем содержании Н₂ выход уменьшается с ростом давления. Этот результат согласуется с теорией. Отношение $\frac{NO}{H_2}$ можно представить в таком виде:

$$\frac{NG}{H_2} = \frac{[NO]}{H_2} \cdot \frac{NO}{[NO]} \quad (8-1)$$

По расчетам Франк-Каменецкого, отношение $\frac{[NO]}{H_2}$ весьма слабо зависит от содержания водорода в смеси. Величина эта также отложена на рис. 16 для $P_0 = 760$ мм Hg и $P_0 = 200$ мм Hg. Практически положение максимума $\frac{NO}{H_2}$ определяется условиями достижения максимума $\frac{NO}{[NO]}$. При данном содержании горючего повышение давления вызывает увеличение критерия подвижности $K_m [NO] \tau$ главным образом за счет увеличения абсолютной величины равновесной концентрации [NO], которая пропорциональна давлению, и за счет увеличения времени охлаждения.

Из теории (§§ 6, 7) следует, что при $K_m[\text{NO}]\tau$, меньшем оптимального (дающего максимальное $\frac{N\Omega}{[\text{NO}]}=0.65$), увеличение подвижности увеличивает безразмерный выход окиси азота; при $K_m[\text{NO}]\tau$, большем оптимального, увеличение подвижности уменьшает выход. Наши данные о влиянии давления полностью согласуются с этими предсказаниями теории.

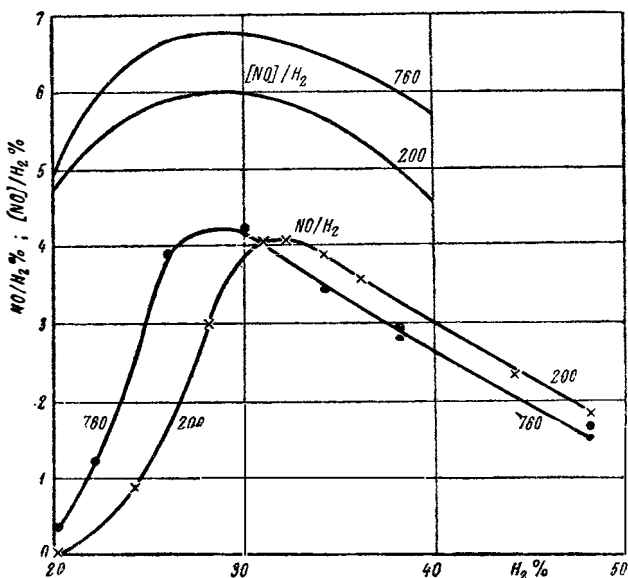


Рис. 16. Влияние давления на выход окиси азота

При большой подвижности (содержание водорода более 30%, $P_0=760$ мм Hg) данные удовлетворительно согласуются с предельным законом с показателем степени — 1/5 (7-18). Для проверки удобна форма, в которой исключена температура T_m (см. формулу (6-12) § 6), а коэффициент взят из формулы (7-18) § 7. (см. табл. 4).

$$\text{NO} = 0.745 (B \sqrt{N_2 \cdot O_2})^{0.8} D^{-0.2} \tau^{-0.2}. \quad (8-2)$$

Садовников измерил давление при взрыве водородных смесей при $P_0=760$ мм Hg в цилиндре объемом 8 л. Все полученные им данные по закону охлаждения продуктов взрыва различных

Таблица 4

% H ₂	30	34	38	48
NO, мм Hg	9	8.3	7.6	5.5
N ₂ = O ₂ ', мм Hg	195	173	150	94
NO				
$(V_{N_2 \cdot O_2'})^{4/5}$	0.132	0.134	0.169	0.145

водородных смесей хорошо укладываются в эмпирическую формулу с одной и той же константой (§ 17, стр. 110—112)

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_m} + 0.00163t, \quad (8-3)$$

где T — текущая температура в момент t после взрыва; T_m — максимальная температура взрыва, различная для различных смесей. По формуле (7-5) предыдущего параграфа найдем

$$\tau = \frac{R}{6Qa} = \frac{1.98}{6 \cdot 21400 \cdot 0.00163} = 0.0095 \text{ сек.} \quad (8-4)$$

Время реакции образования окиси азота во взрыве приблизительно равно одной сотой доле секунды, чем определяется трудность непосредственного экспериментального изучения хода процесса. Подставляя в (8-2) значение τ , наиболее вероятное значение (см. табл. 4)

$$\frac{NO}{(V_{N_2 \cdot O_2'})^{4/5}} = 0.133,$$

и получаемую при помощи статистической механики (см. ниже, § 9) величину $B = \frac{8}{V_3} = 4.6$, найдем

$$D = 0.745^5 B^4 \tau^{-1} \left\{ \frac{NO}{(V_{N_2 \cdot O_2'})^{4/5}} \right\}^{-5} = 3 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{сек мм Hg}}; \quad (8-5)$$

$$K = D e^{-\frac{A}{RT}} = 3 \cdot 10^8 e^{-\frac{86000}{RT}} \frac{1}{\text{сек мм Hg}}. \quad (8-6) *$$

* При сопоставлении с формулой (6-14) следует учесть сделанное ранее (§ 5) округление A до $4Q = 86\ 000$ кал/моль.

Соответствующее выражение константы скорости реакции образования окиси азота гласит:

$$K' = KC = 6 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{129\,000}{RT}} \frac{1}{\text{сек мм Hg}} \quad (8-7)$$

Константы скорости даны в такой системе единиц: время — в секундах, концентрация — в миллиметрах ртутного столба при 17°C, 1 мм Hg при 17°C равен $3.33 \cdot 10^{16}$ молекул/см³, или $5.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

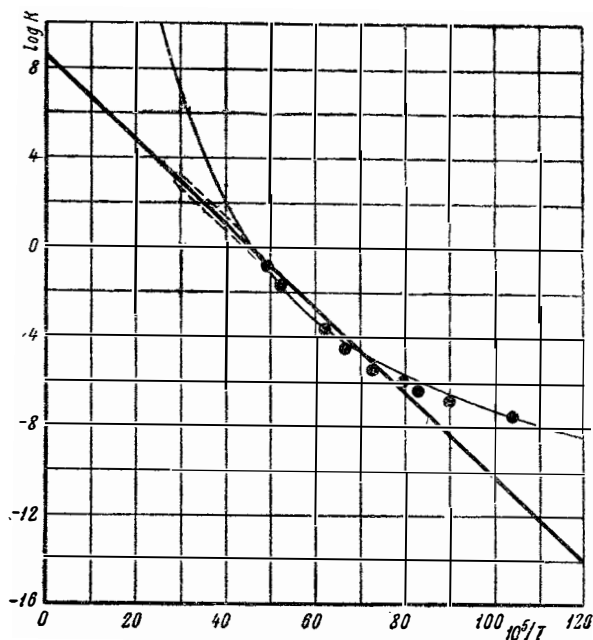


Рис. 17. Формулы Еллинека и их сопоставление с данными авторов

Исследование образования и разложения окиси азота в нагретых сосудах в струе смеси кислорода и азота или окиси азота было проведено Еллинеком [4]. На рис. 17 сопоставлены экспериментальные данные Еллинека и формула, выведенная нами из исследования реакции во взрыве. По оси абсцисс отложена обратная температура, по оси ординат — логарифм константы бимолекулярной реакции разложения окиси азота.

Данные Еллинека представлены кружками, наша формула — жирной прямой; пунктиром около прямой приблизительно показана область температуры, к которой относятся наши данные по реакции во взрывах, и средний разброс этих данных. Наконец, тонкой кривой линией дана выведенная Еллинеком из его данных формула для константы скорости вида

$$K = e^{AT+B}.$$

Как видно из рис. 17, наша формула удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными Еллинека в области наиболее высоких достигнутых им температур. В области низких температур наблюденная Еллинеком скорость реакции значительно выше вычисленной нами, что может быть объяснено гетерогенным катализом или малым содержанием кислорода в этих опытах (о роли кислорода см. следующие §§ 9 и 10). Наконец, при температурах взрыва или вольтовой дуги формула Еллинека, не имеющая теоретических оснований, приводит к резко преувеличенному значению скорости, и пользование этой формулой (см. например статью Штейнметца [5]) совершенно недопустимо.

Выводы

1. Исследовано разложение окиси азота, заранее примешанной к взрывчатой смеси. Определена теплота активации реакции разложения и реакции образования окиси азота.

2. Развита теория подобия и точная математическая теория протекания обратимой реакции в ходе охлаждения продуктов взрыва. Универсальная зависимость выхода, отнесенного к равновесному, от безразмерного критерия подвижности реакции описывает влияние всех различных факторов на выход окиси азота.

3. Измерен выход окиси азота при взрывах водородных смесей при атмосферном начальном давлении. Влияние изменения давления с 200 до 760 мм Hg согласуется с теорией.

4. Найдены абсолютные значения констант скорости разложения и скорости образования окиси азота.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bodenstein u. Ramstetter. Zs. phys. Ch. **100**, 106, 1922; M. Bodenstein u. Lindner. Zs. phys. Ch. **100**, 82, 1922.
 2. W. Bone. Gaseous Combustion at High Pressures, London, 1929.
 3. E. Weyr. Abh. d. Böhm. Ges. d. Wissensch. **6**, 8, 1875, цитируем по Schlesinger. Lehrbuch der Differentialgleichungen, 1912.
 4. Jellinek. Zs. anorg. allg. Ch. **49**, 223, 1906.
 5. Steinmetz. Chem. Met. Eng. **22**, 300—500, 1920.
-

Глава III

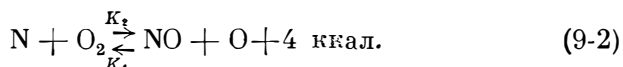
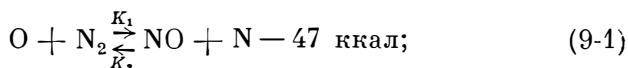
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ КИСЛОРОДА С АЗОТОМ

§ 9. Механизм реакции окисления азота

Найденные значения константы скорости прямой и обратной реакции хорошо согласуются как с результатами исследования реакции при взрыве, так и с другими экспериментальными данными. Однако, как впервые, хотя и в иной форме, указал один из нас (П. С.), численное значение скорости не согласуется с представлением о бимолекулярном механизме реакции. Простой расчет показывает, что значение константы скорости образования окиси азота (§ 8, (8-7)) соответствует эффективному сечению столкновения молекулы кислорода с молекулой азота около $3 \cdot 10^{-13}$ см². Такое сечение в 1000 раз больше допустимого. Расхождение во много раз превышает все возможные ошибки в определении предэкспоненциального множителя в выражении скорости реакции.

По предложению Н. Н. Семенова был рассмотрен цепной механизм окисления азота, при помощи которого действительно были разрешены все трудности.

Рассматриваются две обратимые реакции:



Константу скорости первой реакции обозначим K_1 , константу скорости обратной реакции K_3 , константу скорости второй реакции K_2 и константу скорости реакции, обратной второй, K_4 . Далее, введем обозначения констант равновесия реакций (9-1) и (9-2) — C_1 и C_2 , свяжем их с константами скоростей и дадим выражения констант равновесия при высоких температурах

$$C_1 = \frac{NO \cdot N}{N_2 \cdot O} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{32}{9} e^{-\frac{47000}{RT}}; \quad (9-3)^*$$

$$C_2 = \frac{NO \cdot O}{O_2 \cdot N} = \frac{K_3}{K_4} = 6e^{-\frac{4000}{RT}}. \quad (9-4)^*$$

Отметим тождество

$$C_1 C_2 = \frac{K_1 K_3}{K_2 K_4} = \frac{NO \cdot N}{N_2 \cdot O} \cdot \frac{NO \cdot O}{O_2 \cdot N} = \frac{NO^2}{N_2 \cdot O_2} = C^2, \quad (9-5)$$

где

$$C = \frac{NO}{\sqrt{N_2 \cdot O_2}} = \frac{8}{\sqrt{3}} e^{-\frac{21460^*}{RT}}.$$

Общие кинетические уравнения гласят:

$$\frac{dNO}{dt} = K_1 O \cdot N_2 + K_2 N \cdot O_2 - K_3 N \cdot NO - K_4 O \cdot NO; \quad (9-6)$$

$$\frac{dO}{dt} = -\frac{dN}{dt} = -K_1 O \cdot N_2 + K_2 N \cdot NO + K_3 N \cdot O_2 - K_4 O \cdot NO. \quad (9-7)$$

Прилагая принцип стационарных концентраций к атомным газам O и N, приравняем выражение (9-7) нулю и выразим при помощи его концентрацию N через O. Подставляя полученное выражение для N в уравнение (9-6), получим

$$\frac{dNO}{dt} = 2 \frac{O}{K_2 O_2 + K_3 NO} (K_1 K_2 N_2 \cdot O_2 - K_3 K_4 NO^2). \quad (9-8)$$

* Приведенные предэкспоненциальные множители констант равновесия C , C_1 и C_2 получаются из статистической механики в приближенном предположении равенства масс N и O и равенства масс, моментов инерции и частот N_2 , NO и O_2 при учете различной симметрии и мультиплетности основных термов. Сопоставление с точными расчетами подтверждает применимость выписанных простых формул.

Пренебрежем в знаменателе членом K_3NO по сравнению с $K_2O_2^*$ и используем соотношения между константами скорости и константами равновесия; положим, наконец, что концентрация атомного кислорода определяется химическим равновесием диссоциации молекулярного кислорода

$$O = C_0 \sqrt{O_2}. \quad (9-9)$$

В этих предположениях для скорости реакции окиси азота получим

$$\begin{aligned} \frac{dNO}{dt} &= 2C_0K_1N_2\sqrt{O_2} - \frac{2C_0K_1}{C^2\sqrt{O_2}} NO^2 = \\ &= \frac{2C_0K_1}{C^2\sqrt{O_2}} \{C^2N_2 \cdot O_2 - NO^2\} = \frac{2C_0K_1}{C^2\sqrt{O_2}} \{(NO)^2 - NO^2\}. \end{aligned} \quad (9-10)$$

Уравнение это вполне совпадает с уравнением обратимой бимолекулярной реакции, которым мы пользовались ранее. В частности, сохраняется пропорциональность скорости распада квадрату концентрации окиси азота и равенство нулю скорости реакции по достижении равновесной концентрации окиси азота. Последнее является закономерным выводом теории неразветвляющихся цепей, так как при таких цепях химическая энергия активных центров не может быть использована для получения сверхтермодинамических количеств основного продукта (окиси азота). Так как концентрация кислорода в процессе охлаждения продуктов взрыва постоянна, то вся развитая ранее теория подобия и математическая теория протекания обратимой бимолекулярной реакции во взрыве сохраняются.

Отличие от прежней теории заключается в том, что «константе бимолекулярной реакции распада окиси азота» K приписывается более сложный смысл

$$K = \frac{2C_0K_1}{C^2\sqrt{O_2}}, \quad (9-11)$$

* Обе константы K_2 и K_3 суть константы скорости экзотермической реакции атома с двухатомной молекулой и, вероятно, одного порядка. Концентрация кислорода больше концентрации окиси азота. Решающее доказательство допустимости сделанного пренебрежения дает согласование выводов с опытом — см. § 10.

причем в цепной теории эта «константа» зависит от концентрации кислорода.

Опыты, использованные нами для определения констант скорости реакций образования и распада окиси азота, относились к концентрации кислорода O_2 около 150 мм Hg при $17^\circ C$, менявшейся в сравнительно узких пределах. Заменяв старые выражения констант

$$K = 3 \cdot 10^8 e^{-\frac{86000}{RT}}; \quad K' = 6 \cdot 10^9 e^{-\frac{129000}{RT}} \quad (9-12)$$

на новые

$$K = \frac{2C_0 K_1}{C^2 \sqrt{O_2}} = \frac{3.6 \cdot 10^9}{\sqrt{O_2}} e^{-\frac{86000}{RT}}, \quad (9-13)$$

$$K' = \frac{2C_0 K_1}{\sqrt{O_2}} = \frac{7.5 \cdot 10^{10}}{\sqrt{O_2}} e^{-\frac{129000}{RT}}, \quad (9-14)$$

мы практически не ухудшим согласование расчетных данных с экспериментальными. В частности, по формуле (9-14) вычислена теоретическая кривая образования окиси азота для опыта в струе (рис. 11). Подставляя значения констант равновесия C и C_0 , найдем из сопоставления экспериментального и теоретического (цепного) выражения «константы» K величину K_1 константы скорости элементарной реакции атомного кислорода с молекулярным азотом (в единицах секунда, миллиметр ртутного столба при $17^\circ C$)

$$K_1 = 1.1 \cdot 10^6 e^{-\frac{68000}{RT}} \frac{1}{\text{сек мм Hg}}. \quad (9-15)$$

Значение K_1 вполне разумно: теплота активации на 18 ккал превышает теплоту эндотермической реакции $O + N_2 \rightarrow NO + N$, предэкспоненциальный множитель отвечает сечению столкновения менее $3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Таким образом, цепной механизм полностью разрешает трудности, связанные с абсолютным значением скорости реакции.

Зависимость константы скорости от концентрации кислорода не могла быть убедительно проверена на экспериментальном материале, относящемся к смесям с избытком кислорода, так как в них пределы изменения концентрации кислорода недостаточно широки; впрочем, наблюдаемые расхождения между

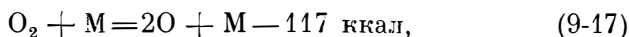
даньми в смесях с большим содержанием кислорода и воздушных смесях с малым избытком кислорода качественно согласуются с предсказанием цепной теории. Вопрос о зависимости K от O_2 детально изучен и убедительно решен в пользу цепной теории в следующем § 10. Здесь отметим в заключение, что выражение скорости окисления азота вдали от равновесия по цепной теории

$$\frac{dNO}{dt} = 2C_0 K_1 N_2 \sqrt{O_2} \quad (9-16)$$

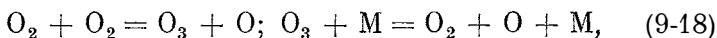
имеет очень простой смысл: $C_0 \sqrt{O_2}$ — концентрация атомного кислорода; $C_0 K_1 N_2 \sqrt{O_2}$ — скорость первой реакции цепной схемы (9-1); каждая реакция атома кислорода с молекулой азота ведет к образованию 2 молекул NO, первой — при этой реакции и второй — при реакции образовавшегося атома N с молекулой O_2 ; однако именно первая реакция, $O + N_2 = NO + N$, как эндотермичная, определяет скорость всего процесса в целом. Теплота активации окисления азота 129 ккал складывается из затраты энергии, необходимой для образования одного атома кислорода, 61 ккал, которая определяет температурную зависимость C_0 в интервале 2000—3000° K, и теплоты активации реакции атома кислорода с молекулой азота 68 ккал.

Весьма интересно с точки зрения общей кинетики, что и для таких простых и прочных молекул, как кислород и азот, цепной механизм оказывается кинетически более выгодным, нежели прямая реакция при соударении двух молекул.

Механизм диссоциации кислорода никак не учитывается в наших формулах. Наряду с общим для всех двухатомных реакций механизмом диссоциации при столкновении и рекомбинации в тройном ударе



для кислорода можно предложить механизм с меньшей затратой энергии в одном акте за счет образования озона



и, наконец, в присутствии молекул продуктов горения возможны и другие реакции, которые мы не выписываем. Однако в со-

стоянии полного термодинамического равновесия всех реакций, кроме реакции $N_2 + O_2 = 2NO$, очевидно, что любой механизм диссоциации дает одну и ту же, удовлетворяющую формуле (9-9) концентрацию атомного кислорода. Сама реакция окисления азота по механизму неразветвленных цепей атомного кислорода не потребляет и, следовательно, не предъявляет никаких требований к скорости реакции диссоциации. Собственно в пламени, в момент химической реакции горючего с кислородом, могут достигаться повышенные, по сравнению с равновесными, содержания атомного кислорода. Однако, как видно из формулы (9-8), в которой еще не сделано предположение о равновесном содержании атомного кислорода, даже при избытке атомов O количество окиси азота не может быть больше количества, равновесного с кислородом и азотом; повысится лишь скорость реакции. Вследствие большой теплоты активации реакции O с N_2 и легкости реакций O с горючим, следует ожидать, что продолжительность существования сверхтермодинамической концентрации атомного кислорода в пламени будет недостаточна для образования заметного количества окиси азота и в основном реакция окисления азота пойдет уже после реакции горения топлива. Прямой опыт вполне подтверждает эту точку зрения (§ 10, § 4). Таким образом, цепной механизм реакции окисления азота вполне согласуется с термической природой реакции, скорость и равновесие которой зависят исключительно от температуры и концентрации кислорода и азота, хотя зависимость эта сложнее, чем ранее предполагалось.

§ 10. Влияние концентрации кислорода на скорость реакции. **Исследование взрывов смесей с избытком горючего**

В предыдущем § 9 было показано, что цепная теория приводит к выражению скорости реакции, которое отличается от выражения бимолекулярного механизма только тем, что «константа» скорости зависит от содержания кислорода. Для проверки этого вывода необходимо было исследовать реакцию при весьма малом содержании кислорода. Вместе с тем желательно, чтобы сама реакция окисления азота не изменяла концентра-

цию кислорода. Мы воспользовались методом, вполне аналогичным применению буферных растворов для поддержания постоянной концентрации водородных ионов в растворе. Производились взрывы смесей с избытком горючего (водорода); концентрация кислорода в продуктах взрыва таких смесей определяется равновесием диссоциации паров воды.

Все опыты проведены при начальном давлении 200 мм Hg в стеклянных колбах; окись азота поглощалась водой в присутствии воздуха в течение 24 час. Состав смеси контролировался анализом до взрыва.

Рассмотрим пример: смесь 12.1% O₂, 28.5% H₂, 59.3% N₂, теоретическая температура взрыва 2500° К; в первом приближении, без учета реакции диссоциации, состав продуктов реакции такой: 24.2% H₂O, 4.3% H₂, 59.3% N₂ (проценты относим к начальной смеси). Равновесное количество кислорода при 2500° К

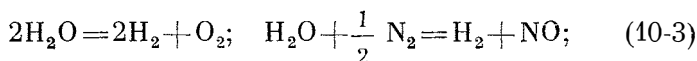
$$[O_2] = C_5 \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2 = 0.115 \text{ мм Hg при } 17^\circ \text{ C} = 0.06\% \quad (10-1)$$

Равновесное количество окиси азота при максимальной температуре

$$[NO] = C \sqrt{[O_2] N_2} = C_6 \frac{H_2O}{H_2} \sqrt{N_2} = 0.25 \text{ мм Hg при } 17^\circ \text{ C} = 0.12\% \quad (10-2)$$

$$C_6 = C \sqrt{C_5}$$

Величины C_5 и C_6 суть константы равновесия соответствующих реакций



$$C_5 = \frac{O_2 \cdot H_2^2}{H_2O^2} = 5 \cdot 10^7 e^{-\frac{116000}{RT}}; \quad C_6 = \frac{NO \cdot H_2}{H_2O \sqrt{N_2}} = 3.3 \cdot 10^4 e^{-\frac{79000}{RT}}; \quad (10-4)*$$

Равновесное количество окиси азота 0.12% требует для своего образования затраты всего наличного количества кислорода (0.06%). Однако в действительности образование 0.12% NO приведет лишь к уменьшению H₂O с 24.2 до 24.1% и увеличению H₂ с 4.3 до 4.4%, так что равновесная концентрация кислорода изменится меньше чем на 5% своей величины.

* Приведенные численные выражения C_5 и C_6 получены интерполяцией в интервале 2000—3000° К точных значений констант, вычисленных из спектроскопических данных.

Концентрация кислорода в приведенном примере в 300—1000 раз меньше, чем в исследованных ранее смесях с избытком кислорода. Поэтому два выражения константы скорости, (9-12) и (9-13), практически совпадающие во всех смесях с избытком кислорода, дают совершенно различные результаты в рассматриваемой смеси: цепное выражение (9-13) дает скорость реакции, в 30 раз большую, чем бимолекулярное (9-12). Детальный расчет количества окиси азота в охлажденных продуктах взрыва в двух предположениях о скорости реакции требует, как и раньше, учета того, что реакция происходит при переменной (падающей) температуре. Закон падения температуры мы примем таким же, как для смесей с избытком кислорода при $P_0 = 200$ мм Hg в трехлитровых колбах

$$\frac{dT}{dt} = -0.0023 T^2. \quad (10-5)$$

Далее, мы предположим, что установление равновесия кислород — горючее — продукты горения (константа C_5) происходит мгновенно. В таком случае концентрация кислорода зависит от температуры в соответствии с зависимостью от температуры константы C_5 . Выпишем параллельно общие уравнения кинетики реакции в предположении бимолекулярного или цепного механизма и подставим в них численные значения констант равновесия.

$$\begin{aligned} \frac{dNO}{dt} &= K(C^2N_2O_2 - NO^2) = \\ &= 3.10^8 \cdot e^{\frac{-86000}{RT}} \left\{ \frac{64}{3} e^{\frac{-43000}{RT}} N_2 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot e^{\frac{-116000}{RT}} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2 - NO^2 \right\}; \end{aligned} \quad (10-6.6)*$$

$$\begin{aligned} \frac{dNO}{dt} &= \frac{2C_5 K_1}{C^2 V O_2} (C^2 N_2 \cdot O_2 - NO^2) = \\ &= \frac{3.6 \cdot 10^7 e^{\frac{-86000}{RT}}}{V \cdot 5.10^7 \cdot e^{\frac{-116000}{RT}} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)} \left\{ \frac{64}{3} e^{\frac{-43000}{RT}} N_2 \cdot 5 \cdot 10^7 e^{\frac{-116000}{RT}} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2 - NO^2 \right\}. \end{aligned} \quad (10-6 \text{ в})*$$

* Индексы *b* и *ц* при номерах формул указывают, что эти формулы относятся к бимолекулярному или цепному механизму.

Для сравнения цепного и бимолекулярного механизма с опытом необходимо интегрировать эти уравнения при выписанном выше законе охлаждения (10-5). Так же, как и в §§ 6 и 7, можно доказать существование двух предельных областей:

1) Область малой подвижности реакции, в которой образующееся количество окиси азота мало по сравнению с равновесным $[NO]$ и разложением окиси азота во взрыве можно пренебречь; в этой области выход окиси азота прямо пропорционален скорости реакции образования ее при максимальной температуре; легко найдем в двух предположениях о механизме в первой области при избытке H_2

$$NO = 1.1 \cdot 10^{15} e^{-\frac{245000}{RT}} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^2 N_2; \quad (10-7 б)$$

$$NO = 2.5 \cdot 10^{12} e^{-\frac{187000}{RT}} \left(\frac{H_2O}{H_2} \right) N_2; \quad (10-7 в)$$

2) Область большой подвижности реакции, в которой количество окиси азота в продуктах не зависит от достигнутой максимальной температуры, а определяется исключительно разложением окиси азота в ходе охлаждения и той температурой T_3 (более низкой, чем максимальная T_m), при которой равновесие «замерзло». Во второй области зависимость выхода окиси азота от концентрации легко может быть найдена из соображений теории подобия вместе с условием независимости выхода от максимальной температуры (ср. формулы (6-11) и (6-12)). Численный множитель находится численным интегрированием уравнений того же типа, что (7-12). Приводим здесь только конечные результаты для бимолекулярного и цепного механизма во второй области при избытке H_2 .

$$NO = 0.11 \left(\frac{H_2O}{H_2} \right)^{0.5} N_2^{0.25}; \quad (10-8 б)$$

$$NO = 0.011 \frac{H_2O}{H_2} \cdot N_2^{0.115}. \quad (10-8 в)$$

В формулах все концентрации выражены в миллиметрах ртутного столба при комнатной температуре. Ниже в таблицах экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов по двум механизмам. Табл. 5 относится к взрывам с малой по-

движностью реакции. В первых столбцах дан исходный состав смеси, далее—состав продуктов взрыва (все в объемных процентах к исходной смеси), температура взрыва, равновесные концентрации окиси азота и кислорода [NO] и [O₂] в продуктах взрыва при T_m (в миллиметрах ртути при 17° С). Наконец, в последних столбцах даны конечные выходы, вычисленные по бимолекулярной и по цепной теории (формулы (10-7б) и (10-7ц)), и экспериментально измеренный выход азота.

Т а б л и ц а 5

Исходная смесь			Продукты					Вычисленные			Эксп. NO, мм Hg
%H ₂	%O ₂	%N ₂	%H ₂ O	%H ₂	T_m , °K	[NO], мм Hg	[O ₂], мм Hg	NO B (10-7б) мм Hg	NO Ц (10-7ц) мм Hg		
27.8	11.2	61.0	22.4	5.4	2390	0.08	0.02	0.00012	0.013	0.020	
28.5	11.6	59.9	23.2	5.3	2435	0.12	0.04	0.0004	0.031	0.050	
28.5	12.1	59.4	24.2	4.3	2500	0.24	0.11	0.0025	0.077	0.095	
28.3	12.5	59.2	25.0	3.3	2540	0.42	0.30	0.0075	0.18	0.14	
30.4	12.6	57.0	25.2	5.2	2550	0.28	0.14	0.0048	0.13	0.09	

При малом содержании кислорода цепной механизм предсказывает бóльшую скорость реакции (и бóльший выход окиси азота в области малой подвижности реакции) по сравнению с предсказаниями на основании бимолекулярного механизма.

Как видно из таблицы, эксперимент полностью подтверждает предсказания цепного механизма. Некоторое превышение наблюдаемого выхода над вычисленным по цепному механизму в первых трех смесях естественно объясняется влиянием неравномерности температуры после взрыва (Махе-эффектом, § 3).

Следующая табл. 6 относится к взрывам с весьма высокой температурой: доля сгорающего водорода и кислорода в смеси в 1.3—2.2 раза больше, чем в предыдущих опытах. Мы имеем дело со вторым предельным случаем — большой подвижности реакции, и сравниваем наблюдаемый выход окиси азота с вычисленным по формулам (10-8б) и (10-8ц). То обстоятельство, что мы имеем дело со второй предельной областью, было доказано экспериментально для наименее высокотемпературных

взрывов серии путем добавки к исходной смеси 2 мм Hg NO: содержание окиси азота в продуктах взрыва мало изменилось;

Т а б л и ц а 6

Исходная смесь			Продукты		Вычисленные		Эксп. NO мм Hg
%H ₂	%O ₂	%N ₂	%H ₂ O	%H ₂	NO Б (10-8Б) мм Hg	NO Ц (10-8Ц) мм Hg	
39.5	17.6	42.9	35.2	4.3	1.0	0.15	0.17
46.7	21.1	32.1	42.4	4.3	1.0	0.17	0.19
53.9	24.8	21.3	49.6	4.3	1.0	0.19	0.20
61.1	28.4	10.5	56.8	4.3	0.9	0.20	0.18
43.2	16.6	40.2	33.2	10.0	0.62	0.058	0.062; 0.066
50.0	20.0	30.0	40.0	10.0	0.64	0.063	0.062; 0.070
56.6	23.3	20.1	46.6	10.0	0.62	0.076	0.062; 0.074
66.8	28.4	4.8	56.8	10.0	0.47	0.080	0.060; 0.062
43.2	16.6	40.2+2 ммNO			0.62	0.058	0.088
50.0	20.0	30.0+2 ммNO			0.64	0.063	0.078

таким образом, доказано, что не кинетика образования, а именно кинетика разложения в ходе охлаждения определяет наблюдаемый конечный выход окиси азота. Тем более это правильно для взрывов с более высокой температурой. Условия протекания реакции по той же причине определяются не максимальной температурой T_m , которая во всех случаях выше 3000° К, и не равновесным содержанием [NO] и [O₂] при этой температуре, а температурой замерзания реакции T_z , которую мы определяем, как ту температуру, при которой наблюдаемое в продуктах взрыва количество окиси азота находилось бы в равновесии с другими продуктами взрыва (N₂, H₂O, H₂). Величина T_z колеблется в пределах 2400—2500° К, равновесная концентрация O₂ при этой температуре 0.05—0.3 мм. При малой концентрации кислорода скорость реакции по цепному механизму больше, чем скорость реакции по бимолекулярному механизму; во второй предельной области чем больше скорость реакции, тем при более низкой температуре идет еще разложение в ходе охлаждения и тем меньше выход окиси азота. Как видно из табл 6, предсказанный для цепного механизма выход окиси азота в

5—10 раз меньше, чем для бимолекулярного механизма. Данные опыта с полной определенностью подтверждают цепной механизм реакции.

Выводы

1. Рассмотрен цепной механизм реакции через атомы кислорода и азота



согласующийся с абсолютным значением скорости реакции и не противоречащий термической природе реакции.

2. Предсказанная на основании цепного механизма зависимость скорости реакции от содержания кислорода подтверждена опытами с малым содержанием кислорода, получающегося при диссоциации продуктов горения в смесях с избытком горючего.

3. По наблюдаемой на опыте скорости окисления азота определена скорость реакции атомного кислорода с азотом; теплота активации последней равна 68 ккал.

4. Приводим окончательное выражение скорости реакции с наиболее вероятными значениями констант

$$\frac{dNO}{dt} = \frac{5 \cdot 10^{11}}{V_{O_2}} e^{\frac{-86000}{RT}} \left\{ O_2 \cdot N_2 \frac{64}{3} e^{\frac{-43000}{RT}} - NO^2 \right\}$$

(время выражено в секундах, концентрация в граммолях в литре); в скобках стоит разность квадратов равновесной и действительной концентрации окиси азота.

Глава IV

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ СОСУДА И СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ

В предыдущих главах были развиты основы тепловой теории, согласно которой образование окислов азота связано не со специфическим химическим действием активных промежуточных продуктов реакций горения, но исключительно с высокой температурой. В бедных горючим смесях, где температура горения низка, конечная концентрация окиси азота определяется кинетикой ее образования, в богатых горючим смесях — кинетикой разложения, т. е. закалкой образовавшейся окиси азота.

Из этих представлений были выведены основные количественные закономерности процесса, проверенные на обширном экспериментальном материале.

В настоящей главе исследовано и объяснено с точки зрения той же теории влияние размеров взрывного сосуда и положения зажигания на выход окислов азота при взрыве. Кроме того, специально исследовано влияние малых примесей водяных паров или водорода на выход окислов азота при взрыве сухих смесей окиси углерода с кислородом и азотом. Из полученных данных сделаны выводы относительно механизма реакции.

Методика работы. Методика весьма проста и не отличалась от принятой в других экспериментах, описанных в этой книге. Взрывы производились в стеклянных сферических колбах при начальном давлении 200 мм Hg. Исходными веществами служили: электролитические кислород и водород, окись углерода, полученная действием серной кислоты

на муравьиную, и атмосферный воздух. Опыты производились в колбах емкостью 3 и 65 л.

В трехлитровых колбах серия опытов производилась следующим образом. В двух запасных колбах составлялись две смеси с наибольшим и наименьшим требуемым содержанием горючего. Смеси составлялись по ртутному манометру. Газы подавались в колбы через ловушки, погруженные в жидкий кислород. После составления смеси составлялись для перемешивания не менее чем на ночь. Взрывная колба присоединялась к установке на шлифе и откачивалась сначала масляным насосом, а затем ртутным насосом Лангмюра до 10^{-2} — 10^{-4} мм Hg. В откачанную колбу напускались отмеренные по ртутному манометру количества смесей из запасных колб, рассчитанные так, чтобы в колбе получилась смесь требуемого состава. По прошествии 5 мин. (для перемешивания смеси) производился взрыв. Зажигание производилось посредством накаливания током маленькой нихромовой спирали, присоединенной к электродам, впаянным в шейку, находящуюся внутри муфты шлифа. После взрыва колба отнималась от установки, в нее напускался воздух до атмосферы и заливалось 25 см³ дистиллированной воды, после чего колба затыкалась пробкой и оставлялась стоять до следующего дня. На следующий день пробы сливались и титровались децинормальным раствором едкого натра по метилоранжу. Результат титрования переводился в концентрацию NO в мм Hg при 290° К посредством умножения на коэффициент, равный $18 : 90 \frac{N}{V}$, где N — нормальность раствора едкого натра и V — объем взрывной колбы в см³. После этого результат приводился к температуре опыта. При опытах, проводившихся в колбах емкостью 65 л и имевших целью изучение зависимости выхода окислов азота от объема взрывного сосуда, методика эксперимента была следующей. Смесь составлялась в 65-л колбе, оставлялась для перемешивания стоять в течение ночи. Затем часть смеси перепускалась в 3-л колбу, давление в обеих колбах доводилось до 200 мм Hg, и в каждой производился взрыв. Таким образом, оба сравниваемых между собой результата получались на одной и той же смеси, и неточность в приготовлении смеси не могла отразиться на их сопоставлении.

Смеси составлялись по ртутному манометру. В некоторых опытах состав смеси проверялся газовым анализом, для чего проба газа из большой колбы выкачивалась ртутной бюреткой и переводилась в бюретку Гемпеля. Пробы в 3-л колбах после взрыва обрабатывались обычным путем, как описано выше. В большие колбы после взрыва напускался воздух, заливалось 250 см³ дистиллированной воды, колба затыкалась пробкой и оставлялась стоять в течение ночи для полного поглощения. Далее раствор титровался, как обычно.

Для проверки точности метода анализа как в малых, так и в больших колбах ставились контрольные опыты, в которых в колбу отмеривалось определенное количество NO, напускался воздух до атмосферы, заливалась вода и в дальнейшем производился анализ вышеописанным способом. Результаты анализа хорошо сходились со взятым количеством NO.

Перед составлением смеси большие колбы откачивались масляным насосом и ртутным насосом Лангмюра до 0.1 мм Hg. Даже и такая несовершенная откачка отнимала очень много времени. Вследствие большого объема колб, трудности их тщательной откачки и необходимости манипулирования с большими количествами газов точность составления смесей была значительно ниже, чем в экспериментах с 3-л колбами.

Поэтому при обработке результатов был употреблен следующий прием. В бедных смесях выход окислов азота определяется, главным образом, максимальной температурой взрыва, т. е. прежде всего содержанием горючего в смеси. Различные изменения в составе смеси, как изменение содержания азота и кислорода, разбавление парами воды и т. п., могут рассматриваться как эквивалентные некоторому малому изменению процента горючего. Вследствие этого в опытах с бедными смесями мы не считали необходимым сопровождать каждый опыт анализом газа, ограничившись только контрольными анализами в нескольких опытах. В остальных опытах выход NO, получавшийся при взрыве данной смеси в 3-л колбе, сравнивался с известными ранее данными по выходам на водородных смесях в 3-л колбах, и окончательный состав смеси принимался соответствующим этому выходу (он мало отличался от расчетного состава). Поэтому в приводимых ниже данных для бедных смесей

выхода в 3-л колбах не отличаются от получавшихся ранее. Выходы в 65-л колбах получены на тех же смесях, и потому если действительные составы смесей отличались от принятых нами, то это в одинаковой степени отражалось на тех и других данных.

Существенно по-иному обстоит дело в богатых горючим смесях. Здесь выход окислов азота совсем перестает зависеть от максимальной температуры взрыва, и при данных условиях охлаждения определяется исключительно содержанием азота и кислорода. Изменение содержания азота и кислорода или разбавление смеси водяным паром никак не эквивалентно изменению процента горючего; последнее гораздо меньше влияет на выход, нежели первое. Поэтому в богатых смесях каждый опыт обязательно сопровождался газовым анализом, и результаты отнесены к истинному составу смеси, определенному анализом. В этих смесях результаты, полученные в 3-л колбах, на смесях, заготовленных в 65-л систематически несколько меньше, чем ранее получавшиеся в чистых условиях, и обнаруживают довольно значительный разброс, повидимому, главным образом за счет того, что смеси были не вполне сухими. Это обстоятельство опять-таки совершенно одинаково отражается на результатах опытов как в малых, так и в больших колбах, поскольку они производились на одной и той же смеси, и не препятствует сопоставлению их между собой.

С о с т а в и с с л е д о в а н н ы х с м е с е й и п р и н я т а я т е р м и н о л о г и я. Основные серии опытов проводились на смесях, составленных таким образом, чтобы избыток кислорода против стехиометрического количества был равен содержанию азота в смеси. Такие смеси мы называем «оптимальными», в них термодинамический выход NO имеет максимум при постоянной температуре. Термин «оптимальные» смеси имеет чисто условный характер — не только истинный, но и термодинамический выход окиси азота может иметь максимум при постоянном проценте горючего в смесях другого состава, так как вследствие диссоциации максимальная температура взрыва может меняться с изменением концентраций кислорода и азота при постоянном проценте горючего.

Кроме таких оптимальных смесей часть опытов проводилась на смесях горючего с воздухом (воздушные смеси).

В виду того что все опыты проводились при постоянном начальном давлении 200 мм Hg, выходы NO приводятся прямо в мм Hg; нет смысла пересчитывать их на проценты.

§ 11. Образование окислов азота при взрывах бедных водородных смесей и влияние расположения зажигания

Термическая теория образования окислов азота при взрыве, разработанная Зельдовичем (см. гл. I, II и III), приводит к наиболее простым выводам применительно к бедным горючим смесям. В таких смесях разложением окислов азота в ходе охлаждения можно пренебречь. Тогда выход окиси азота может быть представлен, как:

$$NO = K' \tau N_2 \cdot O_2 = K \tau [NO]^2, \quad (11-1)$$

где K' — константа скорости реакции образования NO; K — константа скорости реакции разложения NO; N_2 , O_2 — текущие концентрации окиси азота, азота, кислорода и $[NO]$ — равновесная концентрация окиси азота при максимальной температуре взрыва. Величина τ есть время, в течение которого поддерживается эта максимальная температура в том, допустимом для бедных смесей, приближении, где принимается, что максимальная температура достигается мгновенно и поддерживается в течение некоторого времени с последующим мгновенным охлаждением («температурная ступенька»).

Это время мы будем называть временем образования окислов азота. Оно может быть принято пропорциональным характеристическому времени послевзрывного охлаждения, если соблюдены условия, рассматриваемые в теории Зельдовича.

Этот простой закон и желательно было проверить экспериментально. Между тем имевшиеся, полученные ранее, экспериментальные данные содержали именно по бедным смесям лишь небольшой и низкой точности материал. Поэтому нами и была поставлена экспериментальная работа по образованию окислов азота в бедных горючим водородных смесях.

Водород является наиболее подходящим объектом для проверки термической теории, так как вследствие весьма большой скорости распространения пламени максимальная температура, действительно достигаемая при взрыве водородных смесей,

весьма близка к теоретической температуре сгорания при постоянном объеме.

Опыты проводились в сферических стеклянных колбах емкостью около 3 л при двух способах расположения зажигания, которые мы в дальнейшем будем называть боковым и центральным зажиганием.

При боковом зажигании нихромовая спираль надевалась прямо на электроды, впаянные в шейку, находящуюся внутри муфты шлифа. Таким образом, зажигание происходило в муфте

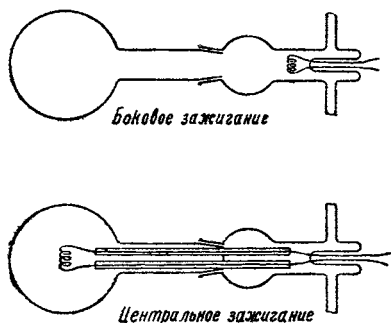


Рис. 18. Устройство бокового и центрального зажигания

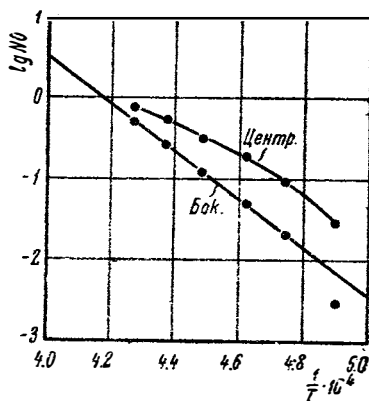


Рис. 19. Влияние расположения зажигания на выход окиси азота

шлифа и через шейку колбы передавалось в ее сферическую часть. При центральном зажигании на электроды надевались длинные стеклянные капилляры с находящимися внутри них никелевыми проволоками, на концы которых и надевалась спираль. Передвигая капилляры вдоль электродов, можно было устанавливать спираль точно в центр взрывной колбы. Схематически оба указанных способа расположения зажигания представлены на рис. 18.

Все смеси составлялись таким образом, что избыток кислорода против стехиометрически необходимого количества равнялся содержанию азота в смеси («оптимальные смеси», по принятой выше терминологии). Все опыты проводились при одинаковом начальном давлении 200 мм Hg. Выхода NO выражались в мм Hg. Результаты двух серий опытов: одна при боковом, другая при центральном зажигании, приводятся

на рис. 19. Здесь на оси ординат отложен логарифм выхода в мм Hg, на оси абсцисс — величина, обратная максимальной теоретической температуре взрыва. Последняя определялась термодинамическим расчетом с учетом всех диссоциаций. Согласно закону (11-1), в таких аррениусовских координатах экспериментальные точки должны лечь на прямую линию. Как видно из чертежа, результаты, полученные при боковом зажигании, удовлетворяют этому требованию. Если отбросить точку, отвечающую смеси с 19% водорода и выходу 0.003 мм Hg, точность определения которого, конечно, чрезвычайно низка, то все остальные точки очень хорошо ложатся на прямую. Расположение этой прямой и ее наклон близки к тому, чего следует ожидать, исходя из значений энергии активации и предэкспоненциального множителя, выведенных из других экспериментальных данных.

Зельдович на основании обработки всего экспериментального материала по образованию и разложению окиси азота как в бедных, так и в богатых смесях, в трехлитровых сферических колбах, принимает за наиболее вероятное и удобное для дальнейших его расчетов реакции при охлаждении, значение теплоты активации реакции разложения NO

$$A = 4Q = 86\ 000 \text{ кал/моль},$$

где Q — теплота реакции распада; для реакции образования окиси азота получим

$$A' = 6Q = 129\ 000 \text{ кал/моль}.$$

Проведенная на рис. 19 на основании наших опытов прямая отвечает теплоте активации 139 ккал/моль.

Таким образом, результаты, полученные при боковом зажигании, достаточно близки к тому, чего следовало ожидать на основании данных Зельдовича, который основывался на опытах по образованию и разложению окиси азота при взрывах, при боковом зажигании. Совершенно иначе обстоит дело при центральном зажигании. На чертеже рис. 19 точки, относящиеся к центральному зажиганию, не укладываются на прямую, но, напротив, образуют кривую, которая по мере приближения к богатым смесям стремится к пересечению с прямой бокового зажигания. Таким образом, выходы, полученные при централь-

ном зажигании, не удовлетворяют формуле (11-1). Это обстоятельство легко объяснить, если учесть неравномерность температур в разных точках взрывного сосуда (Махе-эффект, см. § 3). Для объяснения результатов, полученных при боковом зажигании, нужно учесть устройство этого зажигания (рис. 18): зажигание располагалось в дальнем конце длинного горлышка колбы, в результате чего можно было наблюдать, как смесь, загоревшаяся в горлышке, выстреливалась в колбу — подобно форкамерному зажиганию в двигателях внутреннего сгорания. При таком зажигании процесс сгорания происходит при весьма интенсивном перемешивании смеси; Махе-эффект не может полностью развиваться, и во всем объеме сосуда устанавливается почти одна и та же температура, весьма близкая к расчетной. Поэтому выходы окислов азота и показывают предсказанную теорией зависимость от этой расчетной температуры.

При центральном зажигании подобное перемешивание не имеет места, и Махе-эффект должен действовать в полной мере. Газ, находящийся в центре сосуда, сгорает первым, и в результате Махе-эффекта приобретает наиболее высокую температуру. Это «ядро» Махе-эффекта находится к тому же в наиболее выгодных условиях для медленного охлаждения, будучи защищено от охлаждения позже сгорающими частями газа. В очень бедных смесях, где средняя температура по всему сосуду слишком низка для образования заметных количеств окислов азота, их образование происходит главным образом в этом «ядре». По мере обогащения смеси горючим и повышения средней максимальной температуры взрыва влияние Махе-эффекта становится все менее заметным, как легко показать непосредственным расчетом. Таким образом, мы можем прийти к выводу, что термическая теория дает возможность полного количественного истолкования результатов, полученных при боковом зажигании, а с учетом Махе-эффекта качественно объясняет и смысл результатов, полученных при центральном зажигании.

Измерение выходов окислов азота при взрыве бедных водородных смесей и сопоставление их с термодинамически рассчитанными максимальными температурами взрыва, могут рассматриваться как один из наиболее прямых путей к изучению кинетики реакции термического окисления азота.

§ 12. Влияние размеров взрывного сосуда на выход окислов азота при взрыве

Уже давно Гойсером [1] было установлено, что выход окислов азота при взрывах смесей воздуха с различными горючими газами возрастает с увеличением объема взрывного сосуда. На этом был основан единственный, нашедший реальное осуществление в промышленном масштабе вариант метода технического получения окислов азота при взрыве: метод Гойсера—Доббельштейна с взрывом воздушных смесей коксового газа в бомбе большого объема, осуществленный в 1912 г. в виде ползу заводской установки, а во время первой мировой войны — на опытной фабрике.

Недавно Поляков с сотрудниками опубликовали работу [2], в которой зависимость выхода окислов азота от размеров взрывного сосуда была подвергнута более обстоятельному изучению. Авторы считают эту зависимость доказательством цепного механизма процесса; по их мнению, образование окиси азота является следствием дезактивации в объеме (при столкновениях с молекулами азота) активных центров, ведущих основную реакцию горения.

В особенности необъяснимым с тепловой точки зрения представляется авторам тот факт, что выход окиси азота растет с размерами сосуда только до некоторого максимума, а затем начинает снижаться с дальнейшим увеличением размеров сосуда. Авторам представляется, что с тепловой точки зрения ослабление теплоотдачи, т. е. увеличение размеров сосуда, могло бы только благоприятствовать образованию окислов азота. В действительности, как мы сейчас покажем, термическая теория прекрасно объясняет все экспериментальные факты, относящиеся к зависимости выхода окислов азота от размеров взрывного сосуда.

Согласно термической теории, влияние объема объясняется изменением условий охлаждения. В бедных смесях выход окислов азота должен расти пропорционально характеристическому времени охлаждения, в весьма богатых — уменьшаться пропорционально корню пятой степени из него. Таким образом, в богатых смесях мы должны ожидать уменьшения выхода окис-

лов азота с увеличением размеров взрывного сосуда. Граница между «бедными» и «богатыми» смесями лежит тем ниже, чем больше размеры сосуда. Поэтому в смесях промежуточного состава возможно такое явление, что в сосудах малого размера смесь будет вести себя, как «бедная», т. е. выход возрастает с размерами сосуда, но при дальнейшем увеличении размеров смесь станет вести себя, как «богатая», т. е. выход пройдет через максимум и начнет уменьшаться. Весьма вероятно, что таково именно объяснение максимума, наблюдавшегося Поляковым и его сотрудниками.

Термическая теория позволяет также количественно описать зависимость выхода окислов азота от размеров сосуда. Как было показано в гл. I, отношение действительного выхода к термодинамическому является функцией только от одной безразмерной величины $K_m \tau [\text{NO}]$. Переход к другим размерам сосуда сводится к изменению времени образования окислов азота τ в некоторое постоянное число раз. Кривая $\lg \frac{\text{NO}}{[\text{NO}]}$ — $\lg K_m \tau [\text{NO}]$ должна при этом только сместиться на некоторую величину, не изменяя своей формы. Зависимость времени образования окислов азота от размеров сосуда может быть найдена из экспериментов по образованию окислов азота в сосудах различного размера. Для этой цели нами были поставлены параллельные серии опытов по образованию окислов азота при взрывах оптимальных и воздушных водородных смесей, при начальном давлении 200 мм Hg, в сферических колбах емкостью около 3 и около 65 л. Методика работы подробно описана выше.

Опыты проводились как при центральном, так и при боковом зажигании. Влияние переноса зажигания в центр в 65-л колбе аналогично таковому в 3-л, но слабее выражено. Данных, полученных при центральном зажигании, мы приводить не будем, так как они, как указывалось выше, недоступны количественной интерпретации. В дальнейшем поэтому мы ограничимся рассмотрением результатов, полученных при боковом зажигании. Эти результаты представлены на чертежах рис. 20 (оптимальные смеси) и рис. 21 (воздушные смеси). По оси ординат отложен выход окиси азота в миллиметрах ртутного столба,

по оси абсцисс — процентное содержание водорода в смеси. Как видно из приведенных данных, полученные результаты вполне оправдывают приведенные выше предсказания термической теории. В бедных смесях выход сильно возрастает с увеличением диаметра сосуда; по мере обогащения смеси горючим это влияние сходит на-нет, и в богатых смесях наблюдается обратное явление — уменьшение выхода с увеличением размеров сосуда.

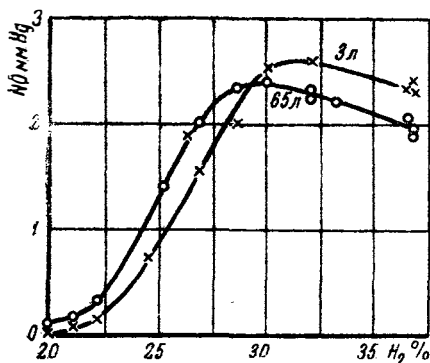


Рис. 20. Влияние размеров сосуда на выход окиси азота в оптимальных смесях

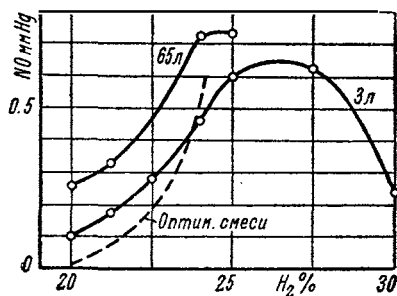


Рис. 21. Влияние размеров сосуда на выход окиси азота в воздушных смесях

Весьма интересно, что при малых размерах сосуда выхода в воздушных смесях оказываются, при том же содержании горючего, даже выше, чем в оптимальных, которые таким образом отнюдь не оправдывают присвоенного им условно названия. Это хорошо видно на чертеже рис. 21, где для удобства сопоставления результаты, полученные в 3-л колбе на оптимальных смесях, представлены пунктирной линией. Это обстоятельство частично связано с тем, что вследствие меньшей диссоциации на гидроксил и меньшей теплоемкости азота в сравнении с кислородом, температура взрыва в воздушных смесях несколько выше, чем в оптимальных. Однако эта разница в температурах далеко недостаточна, чтобы объяснить весьма значительную разницу в выходах. Последняя в действительности связана с тем, что реакция протекает не по бимолекулярному, но по цепному механизму, и входящая в (11-1) «константа скорости»

обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации кислорода.

§ 13. Влияние малых количеств водяных паров или водорода на образование окислов азота при взрывах сухих смесей окиси углерода

Весь имевшийся ранее экспериментальный материал по образованию окислов азота при взрывах смесей окиси углерода с кислородом и азотом характеризовался тем, что никакого внимания не уделялось чистоте применяемой окиси углерода и очистке взрывной смеси от следов водорода и паров воды. Известно, что ничтожные количества водорода и паров воды чрезвычайно сильным образом влияют на воспламенение, скорость распространения пламени и весь характер сгорания окиси углерода. Естественно, что влияя столь радикальным образом на процесс сгорания, эти малые количества водорода или паров воды весьма сильно влияют и на выход окислов азота. Это влияние и было нами исследовано.

Методика работы в этой части отличалась от ранее описанной общей методики только тем, что ввиду трудности воспламенения сухих смесей зажигание производилось не от накаленной проволочки, но от электрической искры (от катушки Румкорфа). По той же причине опыты с сухими смесями производились исключительно при центральном зажигании. Окись углерода получалась обычным путем — действием серной кислоты на муравьиную. Кислород во избежание примеси водорода получался не электролитически, но отгонялся из жидкого. Газы при напуске в колбы сушились медленным пропусканием через ловушки, погруженные в жидкий кислород — наиболее эффективный способ сушки. Основным условием получения возможно более сухой взрывной смеси является тщательная откачка насосом Лангмюра взрывной колбы перед наполнением до давления 10^{-5} мм Hg. Для исследования влияния малых количеств воды в откачанную колбу перед наполнением ее смесью подавалось отмеренное по давлению количество водяного пара из ловушки с водой. При излучении влияния водорода таким же образом подавалась смесь водорода с кислородом в тех же пропорциях, что и в исследуемой смеси CO.

Действие водяного пара изучалось на четырех смесях: смеси *I* и *II* содержали около 28% CO — первая несколько меньше, вторая несколько больше; смесь *III* — 36% CO и смесь *IV* — 47.8% CO; по содержанию кислорода и азота все смеси были оптимальными, т. е. содержание азота в них равнялось содержанию кислорода избыточного против стехиометрически необходимого количества. Начальное давление смеси во всех опытах равнялось 200 мм Нг.

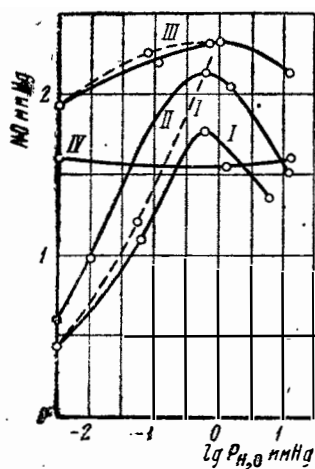


Рис. 22. Влияние влаги на выход окиси азота в смесях CO

Результаты опытов представлены на чертеже рис. 22, где по оси абсцисс отложен логарифм парциального давления паров воды. Опыты по влиянию водорода проделаны со смесями *I* и *III*; результаты их представлены на чертеже пунктирными линиями.

Из рассмотрения результатов можно сделать следующие выводы. В бедных горючим смесях выход окислов азота весьма сильно зависит от наличия малых количеств водорода или водяного пара. В совершенно сухих свободных от водорода смесях выход мал, при добавлении малых количеств водяного пара или водорода он весьма быстро растет и при небольшом содержании водяного пара, измеряемом десятными долями процента от общего давления смеси, достигает максимума. При дальнейшем увеличении содержания водяного пара в смеси выход падает; в случае водорода максимум не имеет места. С увеличением содержания горючего в смеси влияние водяных паров или водорода на выход окислов азота становится все более и более слабым, и в очень богатых смесях выход окислов азота вовсе не зависит от содержания водорода или водяного пара в смеси. Действие водорода не только аналогично, но и количественно не отличается от действия водяного пара при малых их концентрациях; только при концентрациях в несколько процентов замечается разница, заключающаяся в том, что от вве-

дения таких количеств водяного пара выход снижается, чего не замечается на водороде.

Все наблюдаемые явления легко и естественно объясняются с точки зрения термической теории образования окислов азота при горении и взрывах. В бедных смесях, где количество образовавшейся окиси азота определяется скоростью ее образования, а следовательно, прежде всего максимальной температурой взрыва, мы наблюдаем весьма резкую зависимость выходов окислов азота от малых примесей водорода и паров воды, связанную с влиянием водорода и водяного пара на процесс сгорания. Сухие и не содержащие водорода смеси СО зажигаются с трудом, и скорость горения их чрезвычайно мала. Можно наблюдать глазом распространение пламени по взрывной колбе, продолжающееся в течение времени порядка секунды. При столь малой скорости сгорания теплотери за время сгорания должны быть велики, и действительная максимальная температура сгорания значительно ниже теоретической, чем объясняется малый выход окислов азота. Большие количества водяного пара не вызывают уже дальнейшего увеличения скорости сгорания, но просто разбавляют смесь, увеличивая ее теплоемкость и тем снижая максимальную температуру; понятно, что при этом действие водорода уже не будет идентично действию водяного пара.

В богатых смесях конечный выход окислов азота определяется разложением их в ходе охлаждения и не зависит от максимальной температуры взрыва. Естественно, что при этом содержание водорода или паров воды не оказывает никакого влияния на выход окислов азота, независимо от того, влияют ли водород и водяные пары на самый процесс сгорания и максимальную температуру в богатых смесях так же, как и в бедных, или это влияние ограничивается бедными смесями.

Можно было бы предположить, что вода или продукты ее диссоциации участвуют в механизме реакции образования окиси азота и потому оказывают специфическое влияние на ее скорость, и таким образом объяснить понижение выхода в отсутствии воды. Однако уже тот факт, что в богатых смесях содержание воды не влияет на выход, делает это предположение весьма мало вероятным. Количественно этот вопрос будет рассмотрен ниже.

Весьма интересен вопрос, насколько в тех опытах, в которых мы не добавляем ни водорода, ни паров воды, наши смеси были действительно свободны от этих веществ. Так как прибавление 0.01 мм Hg водяного пара уже весьма заметно изменяло выход окиси азота (а также наблюдаемый глазом характер процесса сгорания), то мы можем с уверенностью сказать, что в этих «сухих» смесях содержание водорода и паров воды было во всяком случае значительно меньше 0.01 мм Hg. Поэтому на рис. 22 результаты, полученные для этих смесей, отнесены к концентрации паров воды или водорода несколько ниже 0.01 мм Hg. Следует отметить, что с точки зрения термической теории рассмотренное влияние водорода и паров воды на выход окислов азота должно быть специфическим для взрыва в замкнутом объеме, но может и не иметь места, во всяком случае в такой степени, при горении при постоянном давлении. В самом деле, только при взрыве в замкнутом объеме время достижения максимальной температуры равно времени распространения пламени по всему объему сосуда, и потому теплоотдача за время сгорания весьма заметно уменьшается с увеличением скорости распространения пламени. При горении при постоянном давлении эта зависимость во всяком случае менее сильна.

Уббелоде [3], наблюдавший горение сухой окиси углерода при постоянном давлении с образованием весьма малых количеств окиси азота, наблюдал даже уменьшение выхода окиси азота при прибавлении малых количеств водяного пара. Впрочем, возможно, что в его опытах образование весьма малых количеств окиси азота при весьма невысоких температурах происходило вообще по механизму, отличному от обычного.

§ 14. Количественное сопоставление с термической теорией

Все данные, полученные на водородных смесях, могут быть обработаны по методу универсальной функции (см. § 6). Для этого вычисляем для каждой из смесей, с которыми проводился эксперимент, значения безразмерных параметров $\frac{NO}{[NO]}$ и $K_{mз}[NO]$.

Первый из них есть просто отношение действительного выхода NO к термодинамическому. Второе есть кинетический параметр,

в котором суммируется действие всех внешних факторов на скорость реакции; τ_3 есть характеристическое время образования окислов азота в трехлитровой колбе.

Значения $K_m \tau_3$ как функции от максимальной расчетной температуры взрыва T вычислялись по формуле:

$$\lg K_m \tau_3 = 6.27 - \frac{17878}{T_m};$$

$$K_m \tau_3 = 1.86 \cdot 10^{16} e^{-\frac{82000}{RT_m}} \quad (14-4)$$

(см. формулу (6-14)).

Максимальную температуру взрыва находили термодинамическим расчетом, учитывая все диссоциации и полностью пренебрегая теплотерями за время сгорания. Тот же термодинамический расчет давал и равновесную концентрацию окиси азота при максимальной температуре взрыва.

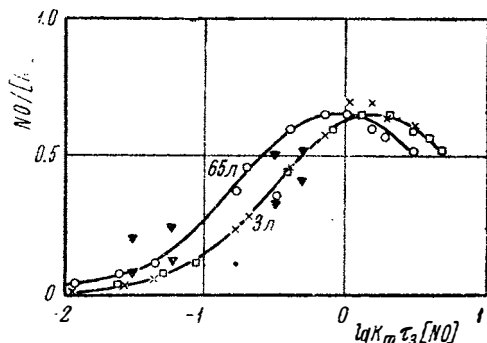


Рис. 23. Характеристические кривые для сосудов разного размера

Расчет состава равновесной смеси производился по методу последовательных приближений. Значения исходных величин для расчета брались из сводки Льюиса и Эльбе [4].

Для оптимальных смесей ход и результаты расчета безразмерных параметров $\frac{NO}{[NO]}$ и $K_m \tau_3 [NO]$ приводятся в табл. 7.

Построенные по цифрам этой таблицы характеристические кривые представлены на рис. 23. Как видно из рисунка, все предсказания термической теории прекрасно подтверждаются

Т а б л и ц а 7

%H ₂	T, °K	[NO] мм Hg	lg K _m τ ₃	lg K _m τ ₃ [NO]	NO _{3-л} [NO]	NO _{65-л} [NO]
20.0	2110	1.85	-2.20	-1.93	0.016	0.04
21.1	2170	2.15	-1.96	-1.60	0.037	0.079
22.2	2339	2.44	-1.75	-1.36	0.057	0.115
24.7	2378	2.96	-1.25	-0.78	0.24	0.38
25.1	2400	3.03	-1.18	-0.70	0.28	0.46
27.1	2498	3.34	-0.92	-0.40	0.46	0.60
28.7	2563	3.52	-0.71	-0.16	0.57	0.65
30.1	2622	3.67	-0.55	+0.01	0.69	0.65
32.2	2693	3.84	-0.40	+0.18	0.68	0.60
33.2	2720	3.88	-0.31	+0.28	0.64	0.57
36.7	2800	3.90	-0.12	+0.47	0.61	0.52

опытом. Крестиками обозначены результаты опытов в 3-л колбе, кружками — в 65-л. Обе кривые совершенно подобны друг другу: максимальное значение $\frac{NO}{[NO]}$ в 3-л колбе равно 0.69, в 65-л — 0.65, в то время как из теоретических расчетов (см. § 7) получается 0.65. Если сместить кривую для 65-л колбы вдоль оси абсцисс на отрезок, равный примерно 0.3, то она с большой точностью совпадет с кривой для 3-л колбы. Результаты такого смещения точек, обозначенных кружками, представлены на рис. 23 квадратиками. Эти смещенные точки прекрасно ложатся на ту же кривую, что и крестики, т. е. результаты, полученные в 3-л колбе. Так как масштаб рис. 23 по оси абсцисс логарифмический, то это обозначает, что время образования окислов азота и время охлаждения, которому оно пропорционально, в 65-л колбе в $10^{0.3} = 2.0$ раза больше, чем в 3-л. Операция смещения кривой не особенно точна; при этом в расчет принимаются главным образом бедные смеси. В богатых смесях, где кривые идут весьма полого и близко друг к другу, эта операция принимает довольно субъективный характер. Поэтому для проверки найденного отношения времен охлаждения прибегнем к другому методу, где в расчет принимаются, наоборот, только богатые смеси.

Согласно теории, развитой в I главе, в богатых смесях выход окислов азота может быть представлен формулой (6-12), которую мы перепишем в виде

$$NO = F [N_2 \cdot O_2]^{2/5} \cdot \left(\frac{\tau}{\tau_3}\right)^{-1/5}, \quad (14-2)$$

где F — постоянная, вычисленная специально для трехлитрового сосуда. При опытах в сосудах разных размеров величины $\frac{NO}{[N_2 \cdot O_2]^{2/5}}$ должны быть обратно пропорциональны корню пятой степени из времени охлаждения.

Т а б л и ц а 8

%H ₂	%O ₂	%N ₂	%O' ₂	$\sqrt{\frac{N_2 \cdot O_2}{\text{мм Hg}}}$	$[N_2 \cdot O_2]^{2/5}$	NO, мм Hg		$\frac{NO}{[N_2 \cdot O_2]^{2/5}}$	
						3 л	65 л	3 л	65 л
36.7	38.7	24.6	20.4	45.0	21.1	2.39	2.04	0.113	0.097
33.2	39.6	27.2	23.0	50.0	22.4	2.50	2.22	0.111	0.099
32.2	40.0	27.2	23.9	51.0	23.4	2.60	2.31	0.111	0.099
						Среднее		0.112	0.097

В табл. 8 эти величины вычислены для опытов в 3-л и 65-л колбах, для богатых, близких к оптимальным, смесей. Содержание азота и кислорода в этих смесях определялось газовым анализом, и отступление состава смеси от оптимальной учтено при расчете. Строго говоря, вместо O₂ следовало бы подставлять концентрацию свободного кислорода в момент сгорания с учетом всех диссоциаций. Но мы подставляем вместо нее концентрацию O'₂ избыточного кислорода сверх стехиометрически необходимого для полного сгорания количества, что практически не отражается на точности расчета.

Значение постоянной F здесь получилось несколько ниже, чем по результатам более ранних опытов в 3-л колбах (см. главу I), как уже указывалось, в настоящей серии выхода в богатых смесях систематически несколько ниже, чем в предыдущих опытах, что мы объясняли разбавлением смеси водяным паром вследствие работы с большими количествами газов, затрудняю-

щими тщательную сушку. Это никак не препятствует сравнению данных между собой, так как смесь в 3-л колбу набиралась непосредственно из 65-л.

Отношение времен охлаждения из этих данных

$$\frac{\tau_{65}}{\tau_3} = \left(\frac{0.112}{0.097} \right)^5 = 2.09 \quad (14-3)$$

достаточно близко к полученному по методу смещения кривых. Такое совпадение можно рассматривать как прямое экспериментальное доказательство пропорциональности между временем образования окиси азота в бедных смесях и характеристическим временем охлаждения, определяющим разложение в богатых. Это полное соответствие между влиянием объема в богатых смесях, где конечный выход определяется разложением, и в бедных, где он определяется скоростью образования окиси азота, является, по нашему мнению, самым убедительным доказательством неправильности выдвигаемых иногда предположений о различии между механизмом реакции разложения окиси азота в послевзрывной период, термический характер которой едва ли может вызвать у кого-либо сомнение, и механизмом реакции образования окиси азота при взрыве, которое пытались еще иногда истолковывать как индуцированное. Характер зависимости времени охлаждения от размеров сосуда, получившейся в наших экспериментах, представляется вполне разумным с точки зрения теории теплоотдачи. При переходе от 3-л колбы к 65-л диаметр увеличился в 2.79 раза, а время охлаждения, по данным наших опытов, — примерно в 2 раза. Если бы коэффициент теплоотдачи не зависел от размера, то время охлаждения должно бы было быть пропорциональным определяющему размеру. По данным наших опытов, оно растет несколько слабее, что соответствует коэффициенту теплоотдачи, слабо возрастающему с размерами сосуда. Но так и должно быть, так как коэффициент теплоотдачи излучением возрастает с размерами сосуда (примерно пропорционально корню квадратному из определяющего размера), а коэффициент теплоотдачи свободной конвекцией при больших значениях критерия Грасгофа практически не зависит от размера.

§ 15. О механизме термического образования окиси азота

Согласно механизму реакции, сформулированному в главе III, константа скорости реакции K , входящая в формулы (11-1) и (14-1), должна быть обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации кислорода.

Наши опыты дают лишнее подтверждение правильности этого механизма. Если считать величину K постоянной, то результаты опытов с воздушными смесями не укладываются на характеристическую кривую оптимальных смесей. Таким образом, формула (14-1) справедлива только для определенной концентрации кислорода. В опытах, из которых выведена эта формула, концентрация избыточного кислорода менялась от 70 до 64 мм Hg. Приняв среднее значение 67 мм Hg, можем обобщить формулу (14-1) и получим для любых концентраций кислорода

$$\lg K \tau_3 = 7.18 - \frac{17\,878}{T} - 0.5 \lg O'_2, \quad (15\ 1)$$

где O'_2 выражена в миллиметрах ртутного столба. Этой формулой мы можем воспользоваться для обработки результатов опытов с воздушными смесями. Соответствующие расчеты приводятся в табл. 9.

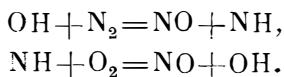
Т а б л и ц а 9

$\% \text{H}_2$	O'_2 , мм Hg	T , °K	$[\text{NO}]$, мм Hg	$\lg K \tau_3 [\text{NO}]$	$\frac{\text{NO } 3.1}{[\text{NO}]}$	$\frac{\text{NO } 6.5 \text{ л}}{[\text{NO}]}$
20.0	13.4	2175	1.22	-1.54	0.082	0.20
21.2	11.8	2245	1.33	-1.24	0.13	0.25
24.0	7.8	2410	1.44	-0.51	0.33	0.50
25.0	6.4	2470	1.40	-0.32	0.42	0.52

Данные, относящиеся к воздушным смесям, представлены на рис. 23 треугольничками. Как видно из чертежа, точки, относящиеся к воздушным смесям, ложатся довольно близко к характеристической кривой оптимальных смесей, хотя и лежат для бедных смесей несколько выше, для богатых — несколько ниже ее. Таким образом, введение механизма образования NO через кислородные атомы позволяет значительно

уменьшить расхождение между результатами, полученными в воздушных и в обогащенных кислородом смесях, хотя и не устраняет его совсем.

Необходимо выяснить, является ли предложенный Семеновым механизм реакции единственным, хорошо согласующимся с экспериментальными фактами. Можно было бы предположить, что реакция идет совершенно аналогичным образом через гидроксильные радикалы, по схеме



В этом случае константа скорости реакции должна быть пропорциональна корню квадратному из концентрации водяного пара и обратно пропорциональна концентрации избыточного кислорода в степени $3/4$. Несомненно, что механизм реакции через гидроксильные радикалы не является основным или единственным механизмом. Против этого говорят приведенные выше прямые экспериментальные данные по образованию окислов азота в сухих смесях СО. В указанных опытах мы меняли концентрацию водяного пара с нескольких миллиметров ртутного столба до величины, во всяком случае меньшей чем сотая миллиметра, т. е. не менее чем в 100 раз. Между тем, выход окислов азота изменился всего лишь в 4 раза, т. е. гораздо слабее, чем пропорционально корню квадратному из концентрации воды. Далее, полное отсутствие заметного влияния водорода и паров воды на выход окислов азота в богатых горючим смесях служит убедительным доказательством того, что вода и продукты ее диссоциации не играют существенной роли в механизме реакции. Таким образом, весь имеющийся в настоящее время материал говорит за то, что основным механизмом термического образования NO является реакция через кислородные атомы. Но в условиях, когда в газовой смеси содержатся пары воды, механизм процесса может быть комбинированным и наряду с этой реакцией может протекать также реакция через гидроксильные радикалы.

Если механизм термического образования NO действительно таков, то он должен быть таким не только в пламени, но и в дуговом разряде, и при простом гомогенном термическом обра-

зовании и распаде окиси азота. Перенос рассмотренных представлений на эти области явлений представлял бы весьма значительный интерес.

Выводы

1. Исследовано образование окислов азота при взрыве бедных горючим водородных смесей и показано, что влияние максимальной температуры взрыва и расположения зажигания хорошо объясняется термической теорией.

2. Исследовано влияние размеров взрывного сосуда на выход окислов азота при взрыве и показано, что повышение выхода в бедных горючим смесях и понижение его в богатых с увеличением размеров сосуда не только качественно, но и количественно согласуется с термической теорией.

3. Обнаружено и объяснено изменением скорости сгорания влияние малых количеств паров воды или водорода на выход окислов азота в бедных горючим смесях CO .

4. Показано, что все выхода окислов азота, наблюдаемые при взрывах горючих смесей при обычных и низких давлениях, удовлетворительно описываются термической теорией Зельдовича, при соединении ее с предложенным Семеновым механизмом реакции через кислородные атомы.

ЛИТЕРАТУРА

1. H ä u s s e r. Stahl u. Eisen, **41**, 356, 1921; Zs. VDI, **56**, 1157, 1912.
2. Э н к е л ь б а р д, Г е н к и н а и П о л я к о в. ЖФХ, **13**, 464, 1939; П о л я к о в и Г е н к и н а. Acta physicochimica URSS **11**, 443, 1939.
3. U b b e l o h d e. J. Chem. Soc. 976, 1933.
4. L e w i s a. E l b e. Combustion, Flames and Explosions of Gases Cambridge, 1938.

Глава V

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА. ОПЫТЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В предыдущих главах описано экспериментальное определение конечных выходов окиси азота при взрывах, главным образом, при начальном давлении 200 мм Hg, а также при давлениях 1—5—10 кг/см² в отдельных опытах и при горении под постоянным атмосферным давлением.

В настоящей главе будут изложены, с одной стороны, экспериментальное изучение кинетики протекания процесса во времени, и с другой, систематическое исследование конечных выходов при высоких начальных давлениях, до 50—100 кг/см².

В параграфах 16 и 17 описано исследование протекания во времени образования и, главным образом, разложения окиси азота во взрывах.

Для исследования были разработаны и применены две методики: спектрографическая и закалочная.

Первая основана на возможности определить концентрацию NO во взорванной смеси, измеряя поглощение света при прохождении через исследуемую смесь. При этом на фотопленку, укрепленную на вращающемся барабане, падало периодическое излучение, проходящее через исследуемую смесь и через оптическую систему спектрографа.

Вторая методика основана на охлаждении газа при адиабатическом расширении. Пользуясь такой методикой, можно осуществить быстрое охлаждение, «закалить» часть продуктов, разлагающихся при естественном охлаждении.

Применив разработанные нами методики, мы изучили кинетику образования и разложения окиси азота во взорванной смеси.

Так как одновременно измерялась зависимость от времени как концентрации NO , так и температуры, можно было сопоставить экспериментальные результаты с теорией процесса. Из сопоставления, подтвердившего теоретические выводы и отчасти указавшего на необходимость замены одного механизма реакции другим, мы определили численное значение констант реакции образования окиси азота.

Применяя закалку при взрыве различных смесей H_2 и CO с O_2 и N_2 , удалось получить выхода, значительно превышающие количество окислов азота, остающихся в смеси при ее естественном охлаждении.

В параграфе 18 описано исследование зависимости конечного выхода от начального давления (P_0) взрывающейся смеси. Для ряда смесей с ростом P_0 наблюдается рост выхода, сменяющийся затем его падением. Показано, что как значение P_0 , при котором выход равен максимальному, так и скорость падения выхода с ростом начального давления находятся в удовлетворительном согласии с выводами теории. По абсолютному значению полученные нами выхода ниже теоретических, однако это объясняется тем, что часть окислов азота, оставаясь в установке, ускользает от анализа.

§ 16. Спектрографическое исследование кинетики образования окиси азота

Общие замечания о методике. В литературе имеется большое количество работ, посвященных образованию окислов азота при горении и взрывах. Ссылки на них можно найти в предыдущих главах. Однако все предыдущие исследователи (за исключением одной работы Бона [1]) определяли только конечные выхода, т. е. количества окиси азота, остающиеся в продуктах взрыва после полного их охлаждения.

Изучая только конечные выхода, многие исследователи и изобретатели по аналогии с явлениями, наблюдаемыми в дуговом разряде, предполагали, что в ходе послевзрывного охлаждения значительная часть окислов разлагается, и поэтому

конечный выход меньше максимального количества, образующегося во взорванной смеси. Если это верно, то понятно, что вопрос о кинетике процесса представляет значительный и теоретический, и практический интерес. И тем не менее, как раз кинетикой процесса во взрыве никто кроме Бона и не пытался заниматься.

Естественное объяснение такого положения заключается в очень серьезных методических трудностях изучения кинетики во взрыве.

Взрыв и последующее охлаждение длится доли секунды, за это время температура, давление и состав смеси претерпевают значительные изменения. В этих условиях процесс образования окислов азота, как будет показано ниже, длится не более сотой доли секунды, а при высоких температурах образование, заканчивающееся за десятитысячные доли секунды, сменяется разложением в период послевзрывного охлаждения смеси.

Создание теории образования и разложения окислов азота во взрыве без изучения кинетики, только по конечным выходам, связано с рядом гипотез относительно процесса, протекающего во взорванной смеси.

Так как целью этой работы было изучение кинетики образования и разложения окиси азота в процессе взрыва (или сгорания) и послевзрывного охлаждения, нам пришлось начать с разработки новой методики.

Все мыслимые методы для изучения изменения концентрации NO со временем могут быть подразделены на 2 группы. К первой группе относятся такие (например, спектрографический), которые для определения мгновенной концентрации NO не требуют какого-либо вмешательства в процесс, ведущий к изменению концентрации NO . Ко второй группе должны быть отнесены методы, которые при определении мгновенной концентрации NO прерывают естественный ход процесса, например, методы впрыска воды во взорванную смесь или закалки быстрым расширением смеси.

Сравнение методов первой и второй группы мы проведем на примере спектрографического метода и метода «закалки» расширением.

Несомненным преимуществом спектрографического метода

является возможность из одного опыта определить зависимость NO от времени, в то время как при «закалке» мы определяем из одного опыта только мгновенную концентрацию NO, а полную зависимость NO от времени получаем из серии опытов, которые должны быть выполнены при совершенно одинаковых начальных условиях, но различных моментах «закалки».

Это преимущество связано не только с различной трудоемкостью работы, но, что особенно важно в исследовательской работе, точность определения NO как функции времени из одного опыта в принципе должна быть выше, чем из серии опытов.

Однако перед нами с самого начала стояла не только задача изучения кинетики реакции образования и разложения NO, но и, в случае правильности предположений относительно частичного разложения NO в процессе послевзрывного охлаждения, задача реального получения в охлажденных продуктах взрыва выходов, повышенных по сравнению с конечными выходами, обычно получаемыми в естественных условиях охлаждения. Этого можно добиться, только усилив естественное охлаждение, т. е. методом «закалки».

Поэтому настоящее исследование было начато с параллельной разработки спектрографической и закалочной методики.

С п е к т р о г р а ф и ч е с к а я м е т о д и к а. Количественные определения практически могут быть произведены только при помощи спектров поглощения.

Методика определения концентрации различных веществ по спектрам поглощения получила в последние годы довольно широкое развитие в ряде работ, посвященных определению концентрации гидроксила [2, 3, 4, 5].

Нами была разработана методика, позволяющая фоторегистрировать спектр через каждую сотую секунды.

Оксид азота заметно поглощает свет при длинах волн 2400—2100 Å. Поглощение сопровождается переходами, среди которых наибольшей вероятностью обладают переходы 00 и 10 системы NO(${}^2\Pi-{}^2\Sigma$).

Если через смесь, содержащую NO, пропускать свет с длиной волны, заметно поглощаемой окисью азота, интенсивность прошедшего света будет зависеть от концентрации NO.

Зависимость между интенсивностью входящего в смесь и выходящего света определяется законом Бера, согласно которому

$$J = J_0 \cdot e^{-\alpha d \text{NO}},$$

где J — есть интенсивность прошедшего света; J_0 — интенсивность падающего, α — коэффициент поглощения NO; NO — концентрация окиси азота и d — длина слоя, поглощающего излучение. Пользуясь законом Бера, нетрудно определить связь между NO и J , т. е. по измерениям интенсивности света определить концентрации NO, даже и в тех случаях, когда коэффициент поглощения зависит от концентрации NO*.

Поэтому для спектрографического определения NO как функции времени в процессе взрыва и послевзрывного охлаждения необходимо определить изменение интенсивности излучения, проходящего через исследуемую смесь. Этим и определяется принципиальная схема установки, которая должна состоять из трех основных частей: источника излучения; сосуда для взрывов смесей, через которые проходит излучение; прибора, регистрирующего интенсивность света. Так как чувствительность спектрографического метода определения малых концентраций газов по спектрам поглощения значительно выше при линейчатом источнике спектра, чем при сплошном¹, мы испробовали различные источники линейчатого спектра в области 2100—2400 Å.

От источника света требовалось, чтобы: во-первых, его излучение включало бы и такие длины волн, которые заметно поглощаются окисью азота, и, во-вторых, интенсивность не менялась в течение опыта. Необходимо отметить, что ни один из испробованных нами источников света не удовлетворял всем предъявленным требованиям.

Дуги различных металлов (Cu и особенно Fe), хотя и излучали линии, близкие к линиям поглощения NO, не обладали достаточной устойчивостью; еще большей неустойчивостью отличались излучения искр между различными электродами.

* Как раз в интересующем нас случае α , как показал Ламбрэй [6], пропорционально концентрации окиси азота в степени 1.8.

¹ См., например, R. L a d e n b u r g u. R e i c h e, Ann d. Phys. 42, 181, 1913.

Излучение употребленной нами в качестве источника света разрядной трубки, наполненной NO, включало γ -систему ($^2\Pi-^2\Sigma$) и обладало наибольшей устойчивостью, но вследствие большой вероятности поглощения этих волн окисью азота интенсивность трубки ограничила применимость разработанной нами спектрографической методики.

При $NO=1.2$ мм Hg, $t=290^\circ\text{K}$ и $d=15$ см поглощалось практически все излучение трубки.

Установка для исследования образования и разложения NO во взрыве спектрографическим методом. Собранная нами установка для спектрографического определения NO во взрыве изображена на рис. 24. Разрядная трубка А была сделана из кварцевого стекла для того, чтобы обеспечить возможность

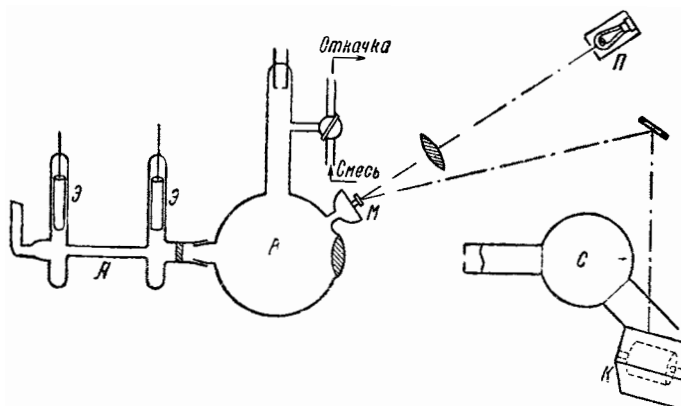


Рис. 24. Схема установки для исследования скорости реакции образования и разложения NO спектроскопическим методом

длительной работы. Алюминиевые электроды Э прикреплялись к вольфрамовым пруткам, впаянным в отrostки трубки. Разрядная трубка, наполненная окисью азота до давления 1 мм Hg, питалась током в 50 периодов и напряжением 3—4 kV.

Для уменьшения потерь излучения трубка непосредственно соединялась шлифом с колбой В, представляющей сферический сосуд емкостью 3 литра. К противоположному от шлифа

концу колбы на пиццине вмазывалась кварцевая линза, фокусирующая прошедшее через смесь излучение на щель спектрографа.

Давление в колбе *B* в процессе взрыва измерялось мембраной *M*. При изменении давления в сосуде мембрана прогибалась и соединенное с ней зеркальце, приклеенное к упругой нити, отклонялось от первоначального положения. Измеренное таким образом давление позволяло рассчитать температуру смеси.

Фоторегистрация опыта производилась прибором, названным нами «спектрокимографом», состоящим из спектрографа *C*, соединенного с обычным кимографом *K*. На вращающийся барабан кимографа *K* укреплялась пленка для синхронной записи давления и спектра излучения, прошедшего через смесь, находящуюся в колбе *B*.

Так как разрядная трубка питалась током 50 периодов, при вращении барабана на пленке фотографировались 100 отдельных спектров в секунду. Интенсивность света, прошедшего через смесь, находящуюся в колбе, т. е. света падающего на пленку, определялась микрофотометрированием спектров.

Экспериментальное исследование образования NO во взрыве спектрографическим методом. Как мы уже указывали, область применения методики спектрографического определения NO в процессе взрыва и послевзрывного охлаждения была ограничена интенсивностью источника света, так как при давлении находящейся в колбе NO , большем 1 мм Hg, поглощалось практически все излучение. Так как количество NO , образующееся при взрыве различных смесей, растет с давлением смеси, мы вынуждены были экспериментировать при начальном давлении смеси 100 мм Hg, $t = 290^\circ \text{K}$. Вследствие трудности изготовления репродукции мы не приводим самих снимков.

Как видно из рассмотрения пленок, с моментом сгорания смеси совпадает и резкое изменение в почернении пленки, т. е. резкое изменение интенсивности света, прошедшего через смесь. Это отвечает резкому изменению концентрации NO за время в 10^{-2} сек. (время между двумя спектрами), после чего концентрация NO практически не изменяется.

С негатива пленки снимались микрофотограммы 14 спектров полосы 00 γ -системы, пересчет которых давал 14 значений NO в различные моменты времени.

На рис. 25 мы приводим результаты пересчета микрофотограмм в виде кривой NO в зависимости от времени для взрыва смеси 30% H_2 + 42% O_2 + 28% N_2 при $P_0=100$ мм Hg.

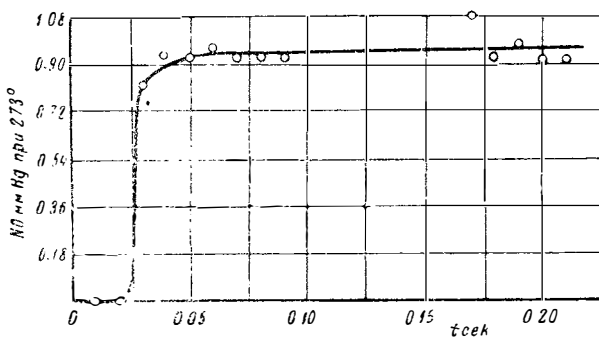


Рис. 25. Зависимость NO— t , определенная микрофотометрированием спектров

Простой бимолекулярный механизм реакции образования и разложения NO ($N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$), принятый в первом варианте тепловой теории (см. гл. I), не объяснял определенные нами конечные выходы окиси азота при найденном спектрографически предельном значении времени образования NO. Это обстоятельство и было одной из причин (как нам кажется основной) замены простого бимолекулярного механизма на цепной с участием атомов O и N в новом варианте тепловой теории.

§ 17. Экспериментальное исследование образования и разложения окиси азота методом закалки

«Закалка» и установка для ее осуществления. Недостаточная интенсивность источника света ограничивала применимость спектрографической методики при исследовании образования и разложения окиси азота во взрывах. Желая расширить наше исследование на более высокие давления, интересные не только с теоретической, но и с практической точки зрения, мы занялись поисками новой методики.

Идея «закалки» довольно проста и имеет широкое применение при изучении равновесий, кинетики и промежуточных продуктов. Закалка сводится к замораживанию мгновенного состояния системы посредством резкого изменения температуры, от которой в большинстве случаев очень сильно зависит скорость изменения системы. Фактически при выборе методики «закалки» определяющим фактором является соотношение между временем, необходимым для того, чтобы резко понизить температуру, и временем, за которое заметно меняется состояние си-

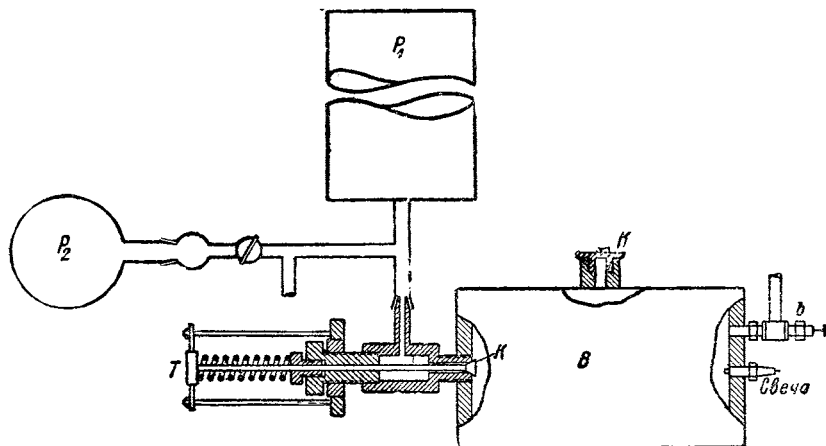


Рис. 26. Схема установки для изучения скорости образования и разложения NO методом закалки

стемы. Когда время, за которое заметно изменяется состояние системы, велико, нетрудно осуществить «закалку».

В случае изучения процессов, происходящих во взрыве, длящемся вместе с охлаждением доли секунды, осуществление «закалки» представляет особые трудности, и методы, применяемые для изучения кинетики в обычных условиях (при постоянных P и T), например, отбор проб, охлаждение сосуда и т. д., здесь совершенно не приемлемы.

Методика «закалки», примененная Боном с некоторыми изменениями, которые будут ясны из описания нашей установки, нам казалась наиболее приемлемой для изучения образования и разложения NO во время взрыва и послевзрывной теплоотдачи. На рис. 26 схематически изображена основная часть

установки. Взрывной сосуд B представлял цилиндр емкостью 7,8 л. В одном из днищ вырезаны два отверстия: центральное для автосвечи и боковое для вентиля. В центральное отверстие противоположного днища ввинчивался клапан K . К середине цилиндра приваривался штуцер, в который ввинчивалась мембрана M для измерения давления в бачке. Вентиль b (рис. 26) соединял взрывной бачок с обычным кислородным баллоном высокого давления, употребленным в качестве резервуара для хранения взрывчатой смеси. Перед наполнением смеси сосуд откачивался масляным насосом до давления 1 мм Hg. Взрывчатая смесь, заполняющая сосуд, воспламенялась искрой, возникающей между электродами автосвечи.

В большинстве наших опытов электроды автосвечи были удлинены для того, чтобы воспламенение перенести в центр бачка, т. е. осуществить центральное зажигание.

Включение зажигания производилось замыканием контактов маятником, описанным ниже.

Через некоторый промежуток времени после взрыва открывался клапан K (см. рис. 26), соединяющий взрывной бачок B с двумя предварительно откачанными резервуарами P_1 и P_2 . Первый резервуар емкостью 40 л был сварен из специальной кислотоупорной стали V-2 в форме цилиндра, вторым резервуаром служила 7-л сферическая стеклянная колба. Механизм, осуществляющий регулировку последовательности различных операций: зажигания, открытия клапана и включения аппарата для фотографирования, состоял из маятника весом 10 кг и длиной 3 м и дуги, радиус кривизны которой равен длине маятника.

Поднятый на определенную высоту маятник при своем падении замыкал ток в цепи первичной обмотки bobины; при этом между электродами свечи проскакивала искра, воспламеняющая смесь. При дальнейшем движении маятник ударял конец клапана T и открывал клапанное отверстие, предоставляя возможность взорванной смеси расширяться в резервуары P_1 и P_2 . При быстром расширении происходило адиабатическое охлаждение смеси, приводящее к «закалке».

Описанная выше система маятник — дуга предоставляла возможность изменять время между зажиганием и расшире-

нием смеси от 0 до 0.3 сек за счет изменения расстояния от контакта до клапана. В большинстве опытов начальная высота маятника равна 60—65 см; при падении с этой высоты путь в 1 см около положения равновесия маятник проходит за 3.10^{-3} сек.

Фоторегистрация давления во время взрыва и послевзрывной теплоотдачи производилась по методу, принципиально не отличающемуся от описанного выше при изложении спектрографической методики. Стальная мембрана M диаметром 40 мм, толщиной 1 мм составляла одно целое с полый пробкой, ввинчивающейся в штуцер, приваренный к взрывному бачку.

На этой установке можно было исследовать кинетику реакции образования и разложения окиси азота во взрывах различных смесей.

О п и с а н и е о п ы т а. Открывая клапан K через некоторый промежуток времени t после зажигания и определяя количество окиси азота, имеющейся в смеси, прошедшей через клапанное отверстие, мы получаем мгновенное значение NO .

Для определения NO необходимо с одной и той же смесью сделать целую серию опытов при одинаковых условиях, но различных t .

Наш резервуар для хранения газа, обычный кислородный баллон, предоставлял возможность составить достаточное количество смеси на целую серию опытов для определения NO как $f(t)$. Смесь горючего с кислородом и азотом определенного процентного состава составлялась по давлению и после перемешивания анализировалась.

Перед опытом смесь, сжатая до определенного, измеряемого ртутным манометром, давления, поступала через вентиль b (рис. 26) в предварительно откачанный взрывной бачок.

Проведение опыта ясно из описания установки.

Для определения NO в стеклянной колбе P_2 применялась принятая у нас в лаборатории и описанная в главе IV методика окисления и поглощения NO и титрования кислоты.

Специальными опытами было показано, что содержание окиси азота во взрывном сосуде и сосудах P_1 и P_2 одинаково, так что полное количество NO определялось из соотношения объемов.

Рис. 27 представляет собой фоторегистрацию типичного опыта с «закалкой». Фоторегистрация вместе с результатом анализа взорванной смеси является исходным материалом всех полученных нами результатов. На рис. 27 засняты два опыта, сделанные с одинаковой смесью, но отличающиеся между собой промежутком времени между включением зажигания и выпуском взорванной смеси из бачка. Линия *AA* отвечает начальному атмосферному давлению в сосуде. Момент зажигания отмечен буквой *a*. Через незначительный промежуток времени скорость возрастания давления в бачке достигает столь боль-

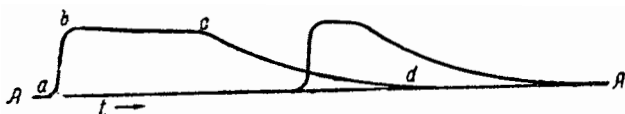


Рис. 27. Фоторегистрации опытов с закалкой (состав смеси: 25.0% H_2 , 42.2% O_2 , 32.8% N_2)

ших значений, что на фотографии четкое изображение начального подъема сменяется заметным спадом¹. После взрыва заметно, что расстояние между кривой *AA* и *bc* уменьшается с течением времени. Это отвечает постепенному падению давления в бачке вследствие теплоотдачи. Начало открытия клапана отмечено на рис. 27 буквой *c*. Этот момент характеризуется резким изменением в скорости падения давления вследствие выпуска смеси.

Хотя *t* задается изменением расстояния между контактами, включающими bobину, и клапаном, с целью более точного определения *t*, мы, вместе с записью меняющегося давления, фототрафировали колебание камертона с определенным периодом.

Из фотоснимка *t* определяется как время между окончанием подъема давления во взрыве и открытием клапана. Два опыта, зарегистрированные на рис. 27, отвечают *t*, равным 0.013'' и 0.028''.

Следует отметить, что точность определения *t* зависит от качества снимка, но для большинства опытов, с $t > 10^{-2}$ сек, *t* определено с точностью 2—3%; значительно уменьшается точность определения с понижением абсолютного значения *t* ниже 10^{-2} сек.

¹ Здесь нами приведены отретушированные копии снимков.

Для очень малых времен, $3-5 \cdot 10^{-3}$ сек, время определено с точностью до 100%; это объясняется тем фактом, что при малых t возникшее под действием взрыва колебание мембраны усиливается от удара маятника, и поэтому на фотографии не заметен момент выпуска смеси (а определение t по расстоянию между клапаном и контактом на дуге является еще менее надежным).

Результаты. Основной нашей задачей являлась количественная проверка тепловой теории образования окислов азота, изложенной в предыдущих главах.

Основное качественное утверждение теории заключается в том, что образование NO зависит от содержания N_2 , O_2 и температуры, но не связано непосредственно с реакцией горения. Более детальная количественная теория процесса базируется на двух основных допущениях: первое, — тепло отдачи до достижения максимальной температуры при взрыве водородных смесей незначительна, в результате чего реально достигаемая температура взрыва близка к расчетной при адиабатическом сгорании, и второе, — изменение температуры подчиняется такому закону, при котором за весьма быстрым подъемом при горении следует послевзрывная теплоотдача, которая может быть описана следующим уравнением (см. § 7):

$$\frac{dT}{dt} = -aT^2. \quad (17-1)$$

Измерения максимальных температур и послевзрывной теплоотдачи в тех же опытах, в которых определялась скорость образования и разложения NO, выполненные в настоящей работе, позволяют сделать количественную проверку теории.

Максимальные температуры взрыва мы могли определять по измеренному в наших экспериментах максимальному давлению. Методика наша была в этом отношении довольно грубой, и случайная ошибка могла достигать 80° .

Насколько можно судить при такой точности измерения, максимальные температуры, достигаемые при взрыве водородных смесей, практически не отличаются от рассчитанных в предположении адиабатического сгорания, с учетом неравномерности температуры в продуктах взрыва в результате неодновременного сгорания (Махе эффект, см. § 3 и приложение II).

Для смесей окиси углерода измеренные максимальные давления оказались систематически ниже расчетных. Расхождение соответствует теплопотерям за время сгорания около 15%. В результате охлаждения продуктов взрыва в самом процессе горения максимальное давление достигается до окончания горения всей смеси, и расхождение связано не только с теплопотерями, но и с неполным сгоранием к моменту достижения максимальной температуры.

Большой интерес представляет экспериментальная проверка принятого в математической теории закона послевзрывной теплоотдачи (17-1).

Если ввести время реакции τ , связанное с константой a , характеризующей теплоотвод соотношением (см. § 7),

$$\tau = \frac{R}{A' \cdot a} = \frac{R}{6Qa}, \quad (17-2)$$

где $A' = 6Q \cong 129\,000$ кал/моль — энергия активации образования окиси азота; $Q = 21\,400$ кал/моль — теплота реакции образования окиси азота, то интегрирование (17-1) даст зависимость температуры от времени в ходе послевзрывного охлаждения в виде:

$$T = \frac{T_m}{1 + \frac{R \cdot T_m}{6Q} \cdot \frac{t}{\tau}}. \quad (17-3)$$

Для того чтобы наилучшим образом удовлетворить экспериментальным данным, приняты следующие значения времени реакции τ : для водородных смесей — $\tau = 9.6 \cdot 10^{-3}$ сек.; для смесей окиси углерода — $\tau = 3.0 \cdot 10^{-2}$ сек.

Такое различие в скорости охлаждения легко объясняется различием лучеиспускания молекул CO_2 и H_2O . Конвекционная теплоотдача при 2000° составляет не более 1/5 суммарной теплоотдачи, наблюдаемой в наших опытах, которая в 1.5—2 раза превышает значения теплопотерь лучеиспусканием, приведенные у Мак-Адамса [7], и в 3 раза меньше излучения черного тела.

Физический смысл закона охлаждения (17-1) заключается в том, что теплоотдача газа излучением пропорциональна приблизительно T^3 или $T^{3.5}$, а теплоемкость (с учетом зависимости

химической энергии от температуры вследствие обратимой диссоциации продуктов взрыва) приблизительно пропорциональна T или $T^{1.5}$ в интересующем нас интервале температуры 1500—3000° К.

На рис. 28 представлены опытные данные для 12 различных смесей H_2 с T_m , меняющимся от 2000 до 2780° К; на рис. 29—данные для 5 смесей CO в том же интервале температуры.

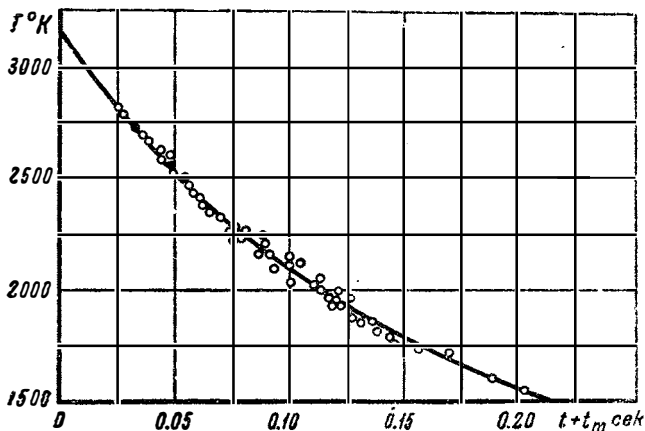


Рис. 28. Послевзрывная теплоотдача в смесях водорода с кислородом и азотом

Кривые изменения температуры (17-3) для взрывов различных смесей с различным T_m , но одинаковым τ могут быть совмещены путем сдвига по оси времени: уравнение (17-3) можно записать в такой форме:

$$T = \frac{6E}{R} \cdot \frac{\tau}{t + t_m}, \quad (17-4)$$

где

$$t_m = \frac{6E}{R \cdot T_m} \cdot \tau;$$

t_m — величина, постоянная для каждой взрывчатой смеси, но зависящая от T_m и потому различная для разных смесей.

Как видно из (17-4), кривые совмещаются, если по оси времени откладывать $t + t_m$, т. е. начало отсчета времени для каждой смеси сместить в момент t_m .

Возможность совмещения при одинаковых τ непосредственно следует из того, что кривые описываются общим дифферен-

циальным уравнением (17-1), не содержащим других свойств смеси (в частности, T_m).

Возможность совмещения, т. е. возможность представить кривую охлаждения при одной температуре как часть кривой охлаждения от более высокой температуры, имеет принципиальное значение в теории протекса.

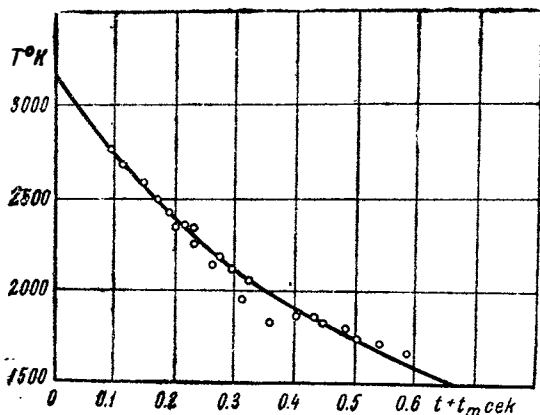


Рис. 29. Послевзрывная теплоотдача в смесях окиси углерода с кислородом и азотом

На рис. 28 и 29 сплошные кривые проведены согласно уравнению (17-4); точками представлены наши экспериментальные данные: для водородных смесей на рис. 28 и для смесей CO на рис. 29.

Ввиду различия в скоростях охлаждения масштаб времени на рис. 28 выбран в 3.1 раза больше, чем на рис. 29, так чтобы при совмещении эти рисунки совпадали между собой, что доказывает одинаковый вид кривой закона охлаждения продуктов взрыва CO и H_2 , несмотря на различие в величине τ .

Как видно на рис. 28 и 29, все экспериментальные точки довольно хорошо укладываются на кривую, описываемую уравнением (17-4). Следовательно, можно считать, что принятый в теории закон послевзрывной теплоотдачи подтвержден экспериментальными данными при только что приведенных значениях времени реакции τ .

В предыдущих экспериментальных работах нашей лаборатории численно определялись только теплота активации и

произведение $K_m\tau$, так как закон послевзрывной теплоотдачи не был исследован. Из наших данных мы определили численное значение τ , что и позволило вычислить абсолютное значение констант скоростей реакции образования (K') и разложения (K) окиси азота, как это было сделано в § 8.

Рассмотрим теперь полученные нами по методу закалки экспериментальные данные по временному ходу процессов образования и разложения окиси азота во взрыве. При этом необходимо отдельно привести результаты опытов с бедными и богатыми смесями.

По определению, бедными мы называем такие смеси, в которых выход ограничивается замедлением реакции образования окиси азота вследствие падения температуры, тогда как обратным разложением в этих смесях можно пренебречь.

Из уравнений кинетики для этого случая легко получить следующий закон изменения концентрации NO со временем (см. формулу (7-9)):

$$\frac{NO}{[NO]} = K_m\tau [NO] \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right), \quad (17.5)$$

где $[NO]$ —равновесная концентрация окиси азота при максимальной температуре взрыва, а τ — найденное выше (17-2) время реакции.

Полученные нами экспериментальные данные мы сопоставляли с этой формулой. Следует, однако, иметь в виду, что формула (17-5) выведена в предположении одинаковой по всему объему температуры. Имеющая место в действительности неравномерность температуры в разных частях взрывного сосуда, рассмотренная в предыдущих главах под названием Махе-эффекта, повышает среднюю скорость образования окиси азота в бедных смесях при данной неизменяющейся средней температуре вследствие нелинейной зависимости скорости реакции от температуры. Для учета влияния Махе-эффекта мы вводим в формулу (17-5) поправочный коэффициент, подобранный так, чтобы конечный выход окиси азота (при большом τ) совпадал с экспериментальным.

Результаты типичного эксперимента и их сопоставление с теорией представлены на рис. 30. Опыт проводился со смесью,

содержавшей 19.8% H₂, 48.1% O₂, 32.1% N₂. Сплошной линией 1 нанесено отношение NO/H₂ в процентах, вычисленное по формуле (17-5) с поправочным коэффициентом, учитывающим влияние Махе-эффекта, который для данного случая равен 3.7. Экспериментальные данные нанесены отдельными точками. При этом за нуль времени принимался не конец сгорания смеси, а время достижения половины максимального давления, рав-

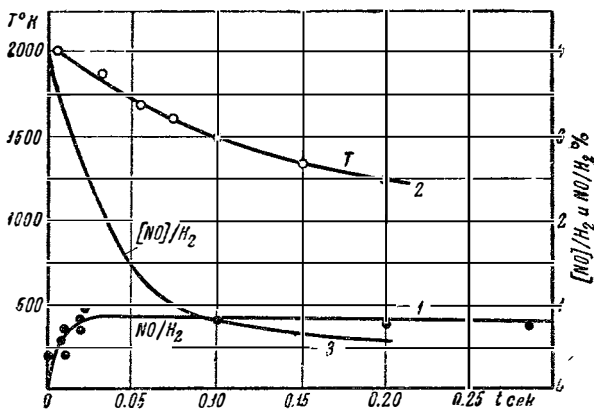


Рис. 30. Образование окиси азота и послевзрывное охлаждение при взрыве смеси 19.8% H₂+48.1% O₂+ + 32.1% N₂

ное $5 \cdot 10^{-3}$ сек, так как в этот момент в результате Махе-эффекта часть смеси уже нагрета до температуры, превосходящей максимальную температуру сгорания без учета Махе-эффекта.

Кроме кривой образования окиси азота на рис. 30 приведены также кривые изменения температуры T (кривая 2) и соответствующей ей равновесной концентрации окиси азота [NO] со временем (кривая 3). Концентрация [NO] выражена также в объемных процентах по отношению к начальной концентрации водорода.

Как явствует из рассмотрения кривой рис. 30, образование NO практически заканчивается за время около 0.025 сек. Этот факт объясняется большим значением энергии активации реакции образования NO и быстрым охлаждением смеси.

Время реакции τ , равное для водородных смесей $0.96 \cdot 10^{-2}$ сек, определено как раз так, что за это время скорость реакции падает в e раз.

За 0.025 сек., т. е. 2.6τ , смесь охлаждается на 180° , что приводит к уменьшению скорости реакции в $e^{2.6} = 13$ раз.

Рассмотрим теперь наиболее интересные экспериментальные данные, относящиеся к кинетике разложения NO при взрыве богатых смесей.

В бедных смесях можно изучить только образование, хотя и там в некоторый момент после взрыва должно начаться разложение, когда в уравнении обратимой кинетики $\frac{dNO}{dt} = -K\{[NO]^2 - NO^2\}$ стоящее в скобке выражение меняет свой знак, т. е. NO становится больше, чем [NO]. На рис. 30 в этот момент кривые NO и [NO] пересекаются. Температура смеси от 2100° К в начальный момент взрыва снизилась к моменту пересечения кривых до 1400° К. При столь низкой температуре заметить разложение практически невозможно.

В богатых смесях невозможно определить скорость образования, так как, например, в исследованной нами смеси, содержащей 41.6% водорода, время образования максимальной концентрации NO равно $6 \cdot 10^{-4}$ сек. Зато в таких смесях легко изучить кинетику разложения NO.

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных данных, мы остановимся на характеристике закалки, осуществляемой в нашей установке. Максимальная температура в этих опытах столь высока, что за время выпуска взрывной смеси из сосуда часть окиси азота разлагается. При столь высоких температурах нельзя считать, что вся смесь мгновенно закаливается. Порции газа, последовательно выходящие из сосуда, находятся в неодинаковых условиях. В наиболее благоприятных для закалки условиях находится порция газа, первой выходящая из сосуда через клапан и закаливающаяся мгновенно, последняя порция газа закаливается за счет адиабатического расширения (в ходе падения давления, зависящего от выхода других частей газа) и естественной послевзрывной теплоотдачи. Промежуточные порции закаливаются сперва адиабатическим расширением и естественной теплоотдачей и, наконец, вслед-

ствие резкого изменения T и p при прохождении через клапан. Очевидно, что получаемая экспериментально кривая NO , как $f(t)$ для всей смеси, должна находиться между кривой, отвечающей идеальной закалке, и кривой, отвечающей закалке адиабатическим расширением. Так как закон послевзрывной теплоотдачи в условиях эксперимента известен, нетрудно рассчитать изменение концентрации NO со временем в условиях опыта.

Построенная таким образом кривая $NO-t$ отвечает идеальной закалке, при которой не происходит последующих (в ходе закалки) изменений состояния. Несколько сложнее расчет для закалки адиабатическим расширением смеси. Из фоторегистрации выпуска смеси при закалке может быть определена зависимость $p-t$. Зная, как изменяется при выпуске давление с течением времени, мы можем для определения температуры как функции времени воспользоваться неопубликованным расчетом Зельдовича, выполненным для смеси, содержащей 40% водорода, с учетом всех диссоциаций.

Порция смеси, выходящая последней из бачка, охлаждается из-за расширения и послевзрывной теплоотдачи грубо в 3 раза быстрее для водородной смеси («трехкратная закалка») и для смеси окиси углерода в 8 раз быстрее, чем только при естественной теплоотдаче. Зависимость $NO-t$ для этих случаев может быть определена при помощи уравнений, приведенных в главе II. Подробно количественная теория увеличения выхода при закалке дана в приложении III.

Рис. 31 поясняет различие в закалке первой и последней порции газа.

Если теория правильно описывает явления, то экспериментальная кривая NO , как $f(t)$, должна расположиться между кривыми для идеальной и трехкратной закалки (для водород-

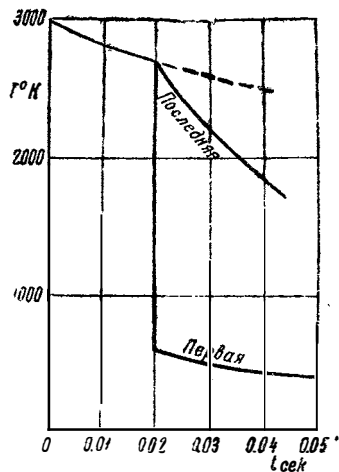


Рис. 31. Зависимость температуры от времени для первой и последней порции взорванной смеси при закалке

ных смесей) или между идеальной и восьмикратной (для CO). На рис. 32 и 33 приведены кинетические кривые для идеаль-

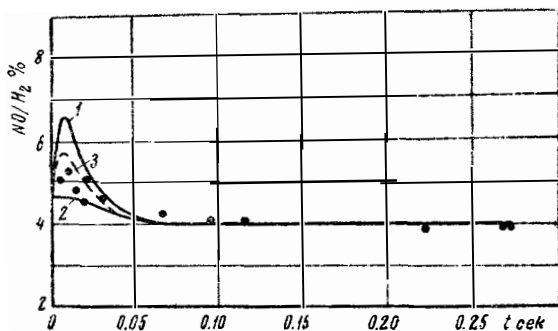


Рис. 32. Кинетика-разложения окиси азота при взрыве смеси 31.4% H_2 + 44.5% O_2 + 24.1% N_2

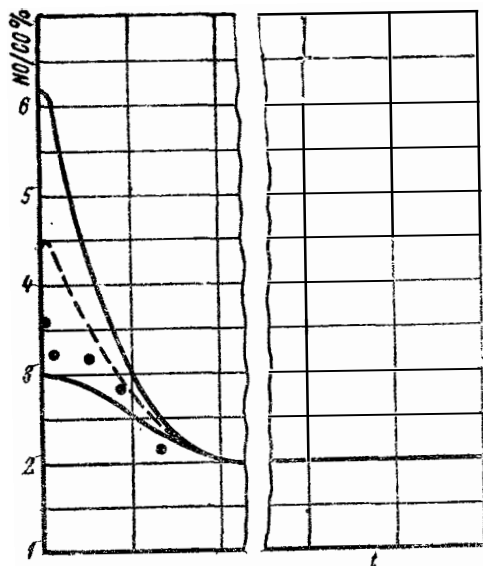


Рис. 33. Кинетика разложения окиси азота при взрыве смеси 36% CO + 41% O_2 + 23% N_2

ной закалки (1), для трехкратной (2) (или восьмикратной для смеси CO) и (3) для закалки, средней между трехкратной и идеальной, т. е. средняя арифметическая того и другого выхода. Экспериментально полученные выхода нанесены на рисунках в виде отдельных точек. Все экспериментальные данные, как и должно быть по теории, располагаются между кривыми, отвечающими идеальной и трехкратной закалке для водородных смесей или восьмикратной для смесей CO. Необходимо

отметить, что при обработке экспериментальных результатов по богатым смесям в уравнение кинетики не вводится коэффициент,

учитывающий влияние Махе-эффекта, так как в богатых смесях выход не зависит от достигнутой температуры. Тепловая теория дает не только вид кривой разложения, но и определяет положение максимума на кривой $\text{NO}-t$ для богатых смесей; к сожалению, время достижения максимальной концентрации NO столь мало, что не может быть определено из наших данных по богатым смесям. Только для одной изученной нами смеси (состава 25.0% $\text{H}_2 + 15.3\% \text{O}_2 + 59.7\% \text{N}_2$), промежуточной между бедными и богатыми, из экспериментальных данных

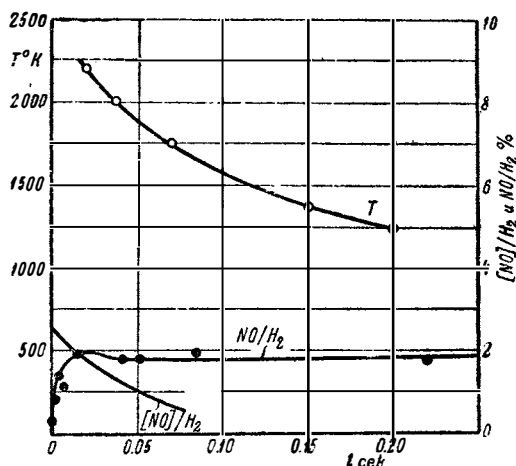


Рис. 34. Кинетика образования и разложения окиси азота и послевзрывное охлаждение при взрыве смеси 25.0% $\text{H}_2 + 15.3\% \text{O}_2 + 59.7\% \text{N}_2$

можно определить время достижения максимальной концентрации NO — и в этом случае определенное экспериментально значение $t_m = (2.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$ сек практически совпадает с определенным теоретически значением $1.65 \cdot 10^{-2}$ сек. Кинетические кривые для этой смеси приведены на рис. 34 в тех же обозначениях, что и на рис. 30.

В заключение отметим, что в опытах с закалкой на богатых смесях нам удалось экспериментально получить выхода, значительно превышающие конечный выход, получаемый при естественном охлаждении. Так, для смеси с 33.2% H_2 конечный выход равен 3.3%, а с закалкой 5.0%.

Таким образом, проведенное нами систематическое исследование, подтвердившее тепловую теорию, подтвердило и один из основных выводов ее о частичном разложении окислов азота в ходе послевзрывного охлаждения. Отметим, что качественное представление о возможности последующего частичного разложения окиси азота в ходе охлаждения имелось у всех авторов, занимавшихся образованием окиси азота как при взрывах и горении, так и в дуге; авторы, стоящие на точке зрения индуцированной или фотохимической реакции образования окиси азота при взрыве, особенно охотно вводили в свои схемы термическое разложение окиси азота, образованной нетермическим путем, для объяснения низких выходов.

Поэтому особенно существенно то, что в наших опытах достигнуто количественное согласие между кинетикой образования и разложения окиси азота, т. е. показан общий механизм обоих процессов, что является наиболее веским доказательством термической природы реакции.

§ 18. Зависимость конечного выхода NO от начального давления взрывающейся смеси

Как было показано в предыдущих главах, тепловая теория объяснила все известные нам экспериментальные результаты по конечным выходам окиси азота во взрывах при начальном давлении, не превышающем нескольких атмосфер.

Однако образование окислов азота при взрывах было изучено и при более высоких начальных давлениях. В 1890 г. Ливинг и Дьюар [8] обнаружили полосы NO_2 при изучении пламен H_2 и C_2H_4 в кислороде при давлениях до 40 ат. В том же году Гемпель [9] изучал образование окислов азота при взрыве гремучего газа с азотом при начальных давлениях до 250 ат.

Наиболее обширное исследование в этой области проделано Боном, Ньюитом и Тоунендом [10]. Полученные ими данные фундаментально противоречат тепловой теории.

Бон изучал образование окислов азота при взрывах смесей CO или H_2 с N_2 и O_2 , причем очень подробно исследовал смеси CO , так как при взрыве водородных смесей получал ничтожные выходы.

Необходимо отметить, что тепловой теории противоречат не только выходы, полученные на смесях СО, так как они иногда превышают равновесный при расчетной максимальной температуре взрыва, но и выходы на водородных смесях, так как они в несколько раз меньше теоретических.

Получение выходов, превышающих равновесные, автор объяснял тем, что в пламени СО при высоких давлениях активируется азот, который затем легко окисляется. Опыты с во-

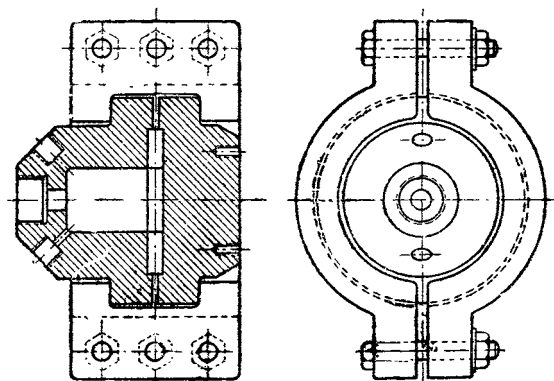


Рис. 35. Бомба для исследования зависимости конечного выхода окиси азота от начального давления смеси

дородными смесями, в которых образовывались лишь следы окислов азота, Бон считал наиболее убедительным доказательством специфичности процесса образования окислов азота.

Когда начиналась наша работа, обширный экспериментальный материал по кинетике образования и разложения окиси азота и конечным выходам при P_0 до 1 ат укладывался в теорию, а при высоких давлениях резко ей противоречил.

Наше исследование было предпринято с целью изучения зависимости конечного выхода от начального давления смеси в различных смесях H_2 и СО с N_2 и O_2 и проверки опытов Бона.

Методика работы. В этой работе с малыми изменениями была использована методика, описанная в предыдущем параграфе. Изменения будут ясны из описания опыта.

Исходными газами для составления смеси были технические, запасенные в баллонах, кислород, водород, воздух и окись

углерода, очищенная конденсацией и последующей фракционированной разгонкой.

Одновременно в смесительном баке емкостью 2.5 л составлялась смесь на всю серию опытов с данным составом смеси. Водород, кислород и воздух поступали в смеситель непосредственно из обычных баллонов для сжатых газов. Окись угле-

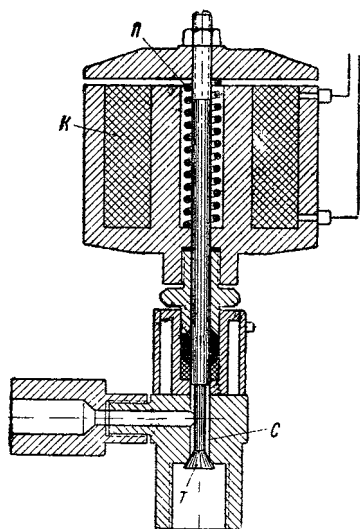


Рис. 36. Быстродействующий электромагнитный клапан

рода из баллона поступала в охлажденную жидким воздухом или жидким азотом ловушку, там конденсировалась, после чего средняя фракция конденсата перепускалась в смеситель. Такой способ наполнения был избран, во-первых, чтобы очистить окись углерода от следов водорода и, во-вторых, чтобы получить окись углерода при давлениях до 50 ат, в то время как в баллоне давление окиси углерода не превышало 10 ат.

Состав смеси регулировался по манометру, а после перемешивания уточнялся анализом.

Опыты начинались не ранее чем через 20 час. после составления смеси, причем это время, как подтвердили контрольные опыты, достаточно для полного перемешивания (различие в составе смеси в различных частях смесителя обнаруживается не позже чем через 5 час. после ее составления).

Перед взрывом смесь из смесителя поступала в взрывную бомбу емкостью 0.5 л, изображенную отдельно на рис. 35.

Смесь поджигалась накаливанием проволоки, припаянной к контактам свечи. Проволока всегда монтировалась на расстоянии 1—1.5 см от стенок бомбы, так что все опыты были проведены при боковом зажигании.

Перед каждым опытом припаивалась новая проволока, переплавляющаяся горячей при высоких давлениях смесью.

Выпуск при работе со смесями СО осуществлялся через обычный игольчатый вентиль, а при исследовании водородных смесей — специально сконструированным быстродействующим электромагнитным клапаном (изображен отдельно на рис. 36), на описании которого мы остановимся более подробно.

В обычном состоянии, когда в катушке K клапана не подан ток, клапанное отверстие закрыто. Клапан прижимается к седлу C пружиной $П$ и разностью давлений с двух сторон тарелки клапана T . Открытие клапана осуществляется включением тока в цепь катушки. При сохранении нормальных условий работы и выбранных нами размерах максимальное противодавление, при котором электромагнит открывал клапан, равно 120 кг/см^2 .

За время, не превышающее полсекунды, практически вся смесь проходила через клапан в бачок и колбу (P_1 и P_2 рис. 26), в которой определялась концентрация окислов азота. Емкость бачка и колбы около 48 л, так что даже при начальном давлении взрывающейся смеси 100 ат давление выхлопа не превышало 1 ат.

Измерение давлений в ходе взрыва и послевзрывного охлаждения производилось манометром Петавеля [11] или мембранным манометром в зависимости от величины давления. Луч от источника света, направленный на зеркальце-линзу, укрепленную на манометре, после отражения падал на фотобумагу, укрепленную на вращающийся барабан.

В качестве зеркал-линз мы использовали посеребренные очковые стекла.

Результаты. Прежде чем приступить к систематическому исследованию, мы выяснили важнейший методический вопрос о том, как зависит конечный выход (в газе, выпущенном из бомбы) от времени пребывания продуктов взрыва в бомбе. Нас интересовали времена от 1 сек до 5 мин, необходимые для экспериментирования в обычных условиях. За 10 сек смесь охлаждается практически до комнатной температуры, и понятно, что изменение конечного выхода от времени выпуска в интервале от 10 сек до 5 мин обусловлено не разложением окиси азота, но реакцией ее с материалом установки, либо окислением в двуокись с последующим поглощением водой.

Последнее особенно существенно для водородных смесей, где при взрыве образуется значительное количество воды.

Действительно, поставленные нами специальные опыты показали, что длительная выдержка продуктов взрыва в охлажденной бомбе резко снижает определенное затем содержание окислов азота, причем этот эффект наиболее силен для случая водородных смесей.

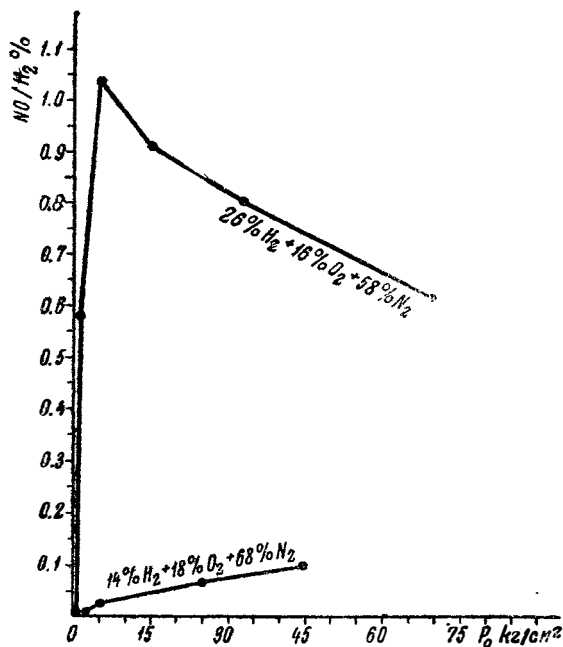


Рис. 37. Зависимость выхода окиси азота от начального давления взрыва для смесей водорода с кислородом и азотом

Так, в смеси с 26% H_2 , 16% O_2 , 58% N_2 , при начальном давлении 33 ат, при выпуске газов через 2 сек после взрыва выход окислов азота в процентах к водороду составлял 0.8%, при выпуске через 5 сек—0.5% и при выпуске через 1 мин 0.08%.

Для смесей окиси углерода снижение содержания окислов азота в газах при выдерживании их во взрывной бомбе происходит значительно медленнее: при выпуске через 5 мин выход

снижается в 1.5—2, максимально в 3 раза против получаемого при выпуске через 10 сек. Снижение выхода при выдерживании газов в бомбе тем резче выражено, чем выше давление взрыва.

Для того чтобы элиминировать описанный эффект, продукты взрыва выпускались из бомбы открытием электромагнитного клапана через 2—2.5 сек после взрыва. Но даже и в таких условиях определенные нами выхода для водородных смесей, по всей вероятности, занижены.

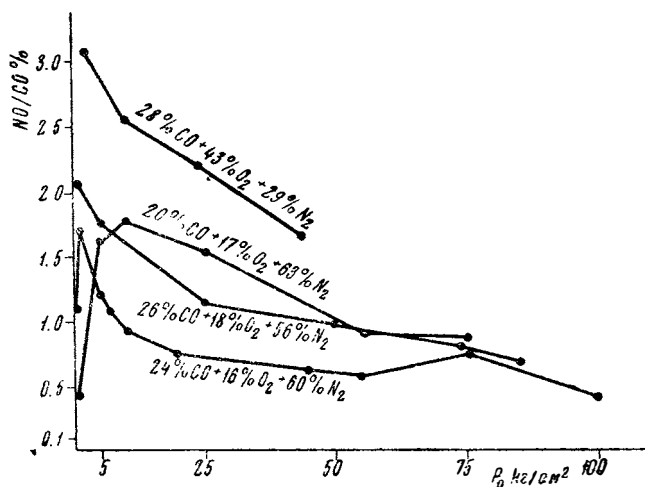


Рис. 38. Зависимость выхода окиси азота от начального давления взрыва для смесей окиси углерода с кислородом и азотом

Полученные нами экспериментальные результаты по зависимости конечного выхода от начального давления взрыва представлены графически на кривых рис. 37 (водородные смеси) и рис. 38 (смеси окиси углерода). По оси абсцисс отложено начальное давление взрыва в атмосферах, по оси ординат — выход окиси азота в процентах к горючему. На каждой кривой надписан состав смеси.

Опыты со смесью 26% CO + 18% O₂ + 56% N₂ производились параллельно в обычных условиях (без осушки сжатого воздуха и кислорода и при содержании H₂ в CO около 0.1%) и с применением специальной сушки смеси посредством пропускания через слой перегнанной пятиокиси фосфора толщиной

50 см и медную спираль, погруженную в охлажденный спирт. До проведения этих опытов взрывная колба была прогрета и затем откачана. Опыты с высушенной смесью дают конечные выходы, практически не отличающиеся от обычных. Так, при начальном давлении 25 ат выход в обычных опытах составлял 1.17% по отношению к CO, а в высушенной смеси 1.14%.

Из рассмотрения полученных нами и приведенных на рис. 37 и 38 результатов видно, что они качественно согласуются с тепловой теорией. В бедных смесях выход возрастает, в богатых — уменьшается с повышением начального давления.

Как известно из теории, с ростом начального давления «бедная» смесь превращается в «богатую».

При взрыве смеси любого состава, выбрав достаточно малое начальное давление, даже при заданной температуре взрыва, за счет уменьшения абсолютной величины $[NO]$ и времени реакции τ получим малое значение подвижности и окажемся, таким образом, в области бедных смесей, где выход окислов азота ограничивается падением скорости при охлаждении (впрочем, например, для смеси с 15% этилена соответствующее давление ниже 80—50 мм Hg, так что практически выход окиси азота не уменьшается при уменьшении давления, при всех давлениях, при которых смесь горит).

Вследствие роста скорости реакции и времени τ , с повышением начального давления, мы плавно переходим в область богатых смесей, в которой выход определяется тем количеством окислов азота, которое не успеет разложиться в ходе охлаждения.

Равновесная концентрация окиси азота, отнесенная к концентрации горючего, $[NO]/CO$ или $[NO]/H_2$, почти не зависит от давления.

Вследствие этого выход окислов азота как функция от начального давления должен проходить через максимум, соответствующий максимуму характеристической безразмерной функции $\frac{NO}{[NO]} = f(K_m \tau [NO])$ (см. § 6). Такой максимум действительно наблюдается на полученных нами кривых для смесей с 20, 24 и 26% H_2 ; положение его также удовлетворительно согласуется с теоретическим расчетом. Для остальных трех смесей максимум на полученных нами кривых отсутствует, ибо, как по-

казывает расчет, он должен лежать вне исследованной нами области давлений (для смесей с 28 и 26% CO — при $P_0 < 1$ кг/см², для смеси с 14% H₂ при $P_0 > 50$ кг/см²).

Несмотря на то, что выход в бедных смесях с увеличением начального давления растет значительно быстрее, чем падает в богатых, для сравнения результатов опыта с теорией лучше пользоваться данными по богатым смесям, не зависящим от Махе-эффекта, усложняющего рассмотрение бедных смесей.

Согласно теории, в богатых смесях, где конечный выход определяется разложением окиси азота, он должен быть пропорционален величине $(K_m \tau [\text{NO}])^{-1/5}$. Здесь K_m обратно пропорционально корню квадратному из концентрации кислорода, т. е. при постоянном составе смеси обратно пропорционально корню из давления; абсолютное значение $[\text{NO}]$ прямо пропорционально давлению. Время реакции τ пропорционально времени охлаждения и, согласно экспериментальным данным Бона и нашим, приближенно пропорционально $P^{0.45}$.

Следовательно, $K_m \tau [\text{NO}]$ пропорционально $P^{0.95}$, и выход окиси азота в богатых смесях теоретически должен быть пропорционален $P^{-\frac{0.95}{5}} = P^{-0.19}$. Наши экспериментальные данные, полученные в богатых смесях, дают уменьшение выхода с давлением примерно пропорционально $P^{-0.25}$, в чем легко убедиться, рассматривая кривые в логарифмических координатах; расхождение между опытом и теорией нельзя считать существенным.

Совокупность наших данных по зависимости выхода окислов азота от начального давления смеси хорошо описывается тепловой теорией и резко противоречит данным, полученным Бонам [10].

Опыты, проведенные в условиях, аналогичных условиям Бона, приводят к совершенно другим результатам.

На смесях окиси углерода при высоких давлениях в наших опытах выход был меньше, а на водородных смесях больше, чем у Бона.

Приведем несколько примеров, подтверждающих сказанное.

В сферической бомбе объемом 200 см³ при начальном давлении 100 ат в смеси $2\text{CO} + 1.5\text{O}_2 + 6\text{N}_2$ Бон получил выход NO 2.1% от CO вместо полученного нами выхода 0.09%.

В смеси $2\text{CO} + 3\text{O}_2 + 2\text{N}_2$ выход окиси азота в процентах к общему объему газа по нашим данным падает от 1 до 0.55% с ростом давления от 2.5 до 44 ат, в то время как по данным Бона при увеличении давления от 3 до 75 ат выход растет от 0.3 до 3%.

Специально для проверки одного из наиболее поразительных результатов, полученных Бонем со смесью CO, нами была изготовлена бомба из нержавеющей кислотоупорной стали V-2A, внутренним сечением 4.8 см, длиной 50 см.

Бон в бомбе, отличающейся от нашей только длиной (100 см), в смеси 24% CO + 16% O₂ + 60% N₂ при начальном давлении 25 ат получил выход окиси азота, равный 10.85% по отношению к CO.

Равновесный термодинамический выход при максимальной температуре взрыва равен для этой смеси 4.4%, а полученный нами экспериментально выход 0.97% по отношению к CO при том же давлении.

Как следует из наших данных, при взрыве водородных смесей можно получить сколь угодно малый выход, выпуская продукты взрыва через достаточно длительный промежуток времени. При выпуске через 1 мин. после взрыва мы получали в отходящем газе не более 1/10 действительно образующегося количества окислов азота.

Так как Бон в своих работах не указывает на зависимость между концентрацией окислов азота в выпущенном газе и временем выпуска, то можно предположить, что получение малых выходов связано на водородных смесях с экспериментальной ошибкой: с запоздалым выпуском, при котором значительная часть образовавшихся окислов азота остается в установке и поглощается водой.

Как объяснить полученные Бонем преувеличенные выходы на смесях окиси углерода, остается для нас совершенно непонятным. Отметим, что приводимые Бонем данные о достижении $\frac{\text{NO}}{\text{CO}} = 10.85\%$ в воздушной смеси 24% CO, 16% O₂, 60% N₂ при сравнительно невысоком давлении 25 ат имели бы несомненный практический интерес; отсутствие каких-либо сведений о дальнейшей разработке соответствующего процесса Бонем и его со-

трудниками косвенно подтверждает наш вывод о том, что указанные Боном цифры ошибочны и завышены. Принципиальная важность вопроса видна из того, что данные Бона выше равновесных, так что в случае правильности они опровергали бы наши представления о термической природе реакции.

Выводы

1. Разработана методика определения мгновенной концентрации окиси азота в ходе взрыва и послевзрывного охлаждения горючих газовых смесей двумя методами: спектрографическим и при помощи «закалки».

2. Показано, что временной ход процессов образования и разложения окиси азота во взрыве хорошо описывается тепловой теорией.

3. Определено численное значение времени реакции и константы скорости реакции образования окиси азота и показана невозможность ее интерпретации как простой бимолекулярной реакции.

4. Исследована зависимость конечного выхода окиси азота от начального давления и показано, что она хорошо согласуется с тепловой теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bone. Proc. Roy. Soc. **57**, 439, 1933.
2. Vonhoeffler. Z. Phys. Chemie **B. 14**, 1, 1931.
3. Oldenberg. Phys. Rev. **46**, 210, 1933; **49**, 480, 1936.
4. Oldenberg. J. Chem. Phys., **3**, 266, 1935.
5. Кондратьев. Свободный гидроксил, ГОНТИ, 1936; Спектроскопическое изучение газовых химических реакций, Изд. АН СССР, 1944.
6. Lambrey. Ann. d. Phys., **14**, 95, 1930.
7. Мак-Адамс. Теплопередача, стр. 88—89, ОНТИ, 1936.
8. Living and Dewar. Proc. R. Soc., **49**, 217, 1890.
9. Hempel. Ber. Chem. Ges., **3**, 1445, 1890.
10. Bone, Newitt and Townsend. Gaseous Combustion at High Pressures, London, 1929.
11. Petavel. Phil. Trans. R. Soc., A **205**, 357, 1905.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I

ХАРАКТЕР РЕШЕНИЯ, СВОЙСТВА И ОБЩИЙ ИНТЕГРАЛ УРАВНЕНИЯ

Нетрудно составить общее представление о виде интегральных кривых интересующего нас уравнения (7-12)

$$\frac{dy}{dx} = x^3(y^2 - x^2) \quad (I-1)$$

в правом верхнем квадранте координатных осей ($x > 0$; $y > 0$) (рис. 39).

Производная $\frac{dy}{dx} = 0$ на оси ординат, т. е. при $x = 0$, а также на бисекторе $y = x$.

В зависимости от значения y при $x = 0$ кривые либо пересекают бисектор и после этого круто падают вниз, либо уходят в бесконечность, $y \rightarrow \infty$ (как $\frac{1}{\text{const} - x}$). Существует, наконец, единственная кривая, разделяющая эти два класса, $\lim_{x \rightarrow \infty} y = x$,

асимптотически подходящая (сверху) к бисектору, но никогда его не пересекающая (кривая ϑ на рис. 39).

Кривая эта имеет большое значение, так как интегральные кривые уравнений первого порядка не пересекаются¹, и, сле-

¹ Кроме особых точек, которые для данного уравнения расположены на бесконечности.

довательно, исходя из любой точки, расположенной на оси абсцисс, нельзя попасть в область, лежащую выше указанной кривой.

Уравнение (I-1) не может быть проинтегрировано в элементарных функциях. Тем не менее нам удалось построить общий его интеграл благодаря одному замечательному свойству уравнений Рикатти (уравнением Рикатти называется уравнение вида

$$\frac{dy}{dx} = \alpha_0 + \alpha_1 y + \alpha_2 y^2, \quad (I-2)$$

где α_0 , α_1 и α_2 — функции одного x). Кинетика обратимой бимолекулярной реакции при любой наперед заданной, т. е. независимой от самой реакции, зависимости температуры и давления от времени описывается уравнением Рикатти.

Выше было показано (7-15 — 7-17), как можно построить общий интеграл уравнения Рикатти с одной произвольной константой Γ в виде

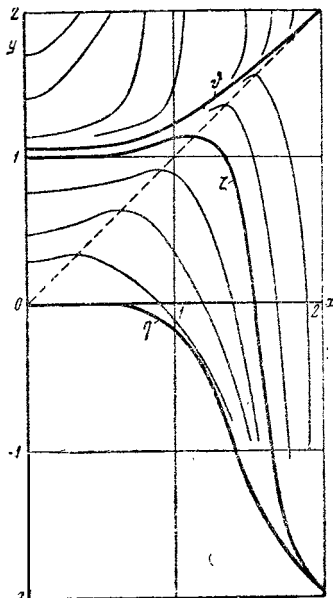


Рис. 39. Интегральные кривые уравнения $dy/dx = x^2 (y^2 - x^2)$

$$y = \frac{\eta (\zeta - \vartheta) - \Gamma \vartheta (\zeta - \eta)}{\zeta - \vartheta - \Gamma (\zeta - \eta)} = \frac{\Gamma D - C}{\Gamma B + A}, \quad (I-3)$$

где

$$A = \vartheta - \zeta; \quad B = \zeta - \eta; \quad C = \eta (\zeta - \vartheta); \quad D = \vartheta (\zeta - \eta). \quad (I-4)$$

Необходимые для построения общего интеграла 3 частных могут быть получены численным интегрированием уравнения. Мы нашли следующие 3 частных интеграла, изображенных графически на рис. 39: 1) интегральную кривую, асимптотически стремящуюся к x при $x \rightarrow \infty$ (ϑ); 2) интегральную кривую, проходящую через точку $y=1, x=0$ (ξ) и 3) кривую, проходящую через начало координат η . Первый из них (ϑ) был получен в интервале

от 2 до ∞ разложением в ряд по обратным степеням x . Полученный ряд

$$\vartheta = x \left[1 + \frac{0.5}{x^5} - \frac{1.126}{x^{10}} + \frac{5.625}{x^{15}} \right] \quad (I-5)$$

знакопеременный, и при $x > 2$ можно ограничиться приведенными членами. В области от 2 до 0 ϑ было получено численным интегрированием по методу Рунге с интервалом в 0.1.

Как здесь, так и дальше расчеты проведены с точностью до четвертого знака. Однако ввиду накопления ошибок при вычислении (20 интервалов) точность результата не превышает $1 - 2 \cdot 10^{-3}$.

Функции η и ζ , для которых значение $y = y(0)$ при $x = 0$ задано, были разложены в ряд по положительным степеням x вблизи $x = 0$. Представим y в виде ряда

$$y = y_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5 + a_6 x^6 + \dots \quad (I-6)$$

Подставляя в уравнение (I-1), найдем

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dx} &= a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + 4a_4 x^3 + 5a_5 x^4 + 6a_6 x^5 + \dots = \\ &= x^3 y^2 - x^5 = x^3 y_0^2 + 2a_1 x^4 y_0 + 2a_2 x^5 y_0 + a_1^2 x^5 - x^5 + 2a_1 a_2 x^6 + \\ &\quad + 2a_3 x^6 y_0 + \dots, \end{aligned} \quad (I-7)$$

откуда

$$\begin{aligned} a_1 = 0; \quad a_2 = 0; \quad a_3 = 0; \quad 4a_4 = y_0^2; \quad 5a_5 = 2a_1 y_0 = 0; \\ 6a_6 = 2a_2 y_0 + a_1^2 - 1 = -1, \end{aligned}$$

так что

$$y = y(0) + 0.25 y(0)^2 x^4 - 0.1667 x^6 + \dots \quad (I-8)$$

При этом нами был построен ряд, формально удовлетворяющий уравнению (I-1). Как видно из поведения интегральных кривых (рис. 39), ряд этот не может сходиться равномерно при всех x при значениях y_0 , больших, чем на кривой ϑ (так как кривые с большими y_0 имеют полюса при конечных x). Однако $\vartheta(0) = 1.0649$. Функцию ζ при значениях x до 0.5 мы вычислили при помощи ряда (I-8), задавшись $\xi(0) = 1.00$. От 0.5 до 2 расчет проведен по методу Рунге, с интервалом 0.1 от 0.5 до 1 и интервалом 0.04 от 1 до 2, где ζ меняется очень резко. Для η (полагая

$\eta(0)=0$) также был построен ряд по положительным степеням x , но в этом случае не по рекуррентным формулам (т. е. не так, чтобы формально удовлетворить уравнению), а по методу последовательных приближений

$$y_n = y(x=0) + \int_0^x f(x, y_{n-1}) dx;$$

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y); \quad (I-9)$$

здесь индексы n и $n-1$ — номер приближения, причем можно было показать, что последовательные приближения попеременно ложатся выше и ниже истинной кривой. Это позволяет легко оценить максимальную погрешность. Так был составлен ряд, по которому η было вычислено до 1. От 1 до 2 η было вычислено по методу Рунге с интервалом 0.04. В таблице даны ζ , η , ϑ и A , B , C , D , задающие по формуле (I-3) общий интеграл в табличном виде (см. таблицу I).

При этом выше $x=1.8$ ($K_m[\text{NO}]\tau > 3$) ζ и η подходят друг к другу настолько близко, что нельзя ручаться более за точность величины $(\zeta - \eta)$ и ϑ ($\zeta - \eta$), вследствие чего таблица и оборвана при $x=1.8$.

Общий интеграл в виде (I-3) при табулированных функциях ϑ , ζ , η и A , B , C , D позволяет легко разрешить интересующие нас вопросы. При этом для очень бедных смесей, в которых изменение y за время взрыва невелико, так что с достаточной точностью можно в (I-8) заменить $y(0)$ на $y(x_0)$ ($x_0 < 1$), имеет место простая формула

$$y(0) = y(x_0) + \frac{1}{6} x_0^6 - \frac{1}{4} x_0^4 y^2(x_0). \quad (I-10)$$

При сопоставлении с экспериментом заметим, что, согласно (7-11), наблюдаемая после взрыва конечная концентрация окиси азота $\text{NO}_K = \frac{y(0)}{x_0} [\text{NO}]$, начальная концентрация окиси азота в опытах с предварительной добавкой NO в смесь $\text{NO}_0 = \frac{y(x_0)}{x_0} [\text{NO}]$.

Обратимся прежде всего к выходам в обычных условиях, т. е. без начальной добавки $\text{NO}_0=0$, $y(x_0)=0$ и без закалки.

Таблица I

								A	B	C	D
x	φ	ζ	η	δ-ζ	ζ-η	η(ζ-δ)	δ(ζ-η)				
0.00	1.0649	1.0000	0.0000	0.0649	1.0000	0.0000	1.0649				
0.1	1.0649	1.0000	0.0000	0.0649	1.0000	0.0000	1.0649				
0.2	1.0653	1.0004	0.0000	0.0649	1.0000	0.0000	1.0653				
0.3	1.0670	1.0021	-0.0001	0.0649	1.0022	0.0000	1.0693				
0.4	1.0714	1.0057	-0.0007	0.0657	1.0064	0.0000	1.0782				
0.5	1.0801	1.0149	-0.0026	0.0652	1.0295	0.0002	1.1012				
0.6	1.0947	1.0272	-0.0078	0.0675	1.0350	0.0005	1.1330				
0.7	1.1166	1.0450	-0.0196	0.0716	1.0646	0.0014	1.1887				
0.8	1.1468	1.0682	-0.0436	0.0786	1.1118	0.0034	1.2750				
0.9	1.1857	1.0955	-0.0883	0.0302	1.1838	0.0030	1.4036				
1.00	1.2333	1.1235	-0.1649	0.1099	1.2883	0.0181	1.5889				
1.04	1.2547	1.1333	-0.2077	0.1214	1.3410	0.0252	1.6826				
1.08	1.2775	1.1379	-0.2588	0.1396	1.3967	0.0360	1.7843				
1.12	1.3014	1.1428	-0.3188	0.1586	1.4616	0.0506	1.9021				
1.16	1.3266	1.1433	-0.3885	0.1833	1.5318	0.0712	2.0321				
1.20	1.3529	1.1373	-0.4680	0.2156	1.6053	0.1009	2.1718				
1.24	1.3808	1.1221	-0.5571	0.2562	1.6792	0.1438	2.3178				
1.28	1.4087	1.0936	-0.6548	0.3151	1.7484	0.2063	2.4630				
1.32	1.4381	1.0462	-0.7594	0.3919	1.8056	0.2976	2.5966				
1.36	1.4683	0.9722	-0.8685	0.4961	1.8407	0.4309	2.7027				
1.40	1.4994	0.8615	-0.9789	0.6379	1.8404	0.6244	2.7595				
1.44	1.5313	0.7021	-1.0875	0.8292	1.7896	0.9018	2.7404				
1.48	1.6638	0.4821	-0.1908	1.0817	1.5729	1.2881	2.6161				
1.52	1.5969	0.1954	-1.2868	1.4015	1.4822	1.8034	2.3669				
1.56	1.6307	-0.1496	-1.3739	1.7803	1.2443	2.4460	1.9965				
1.60	1.6650	-0.5245	-1.4520	2.1895	0.9275	3.1792	1.5443				
1.64	1.6998	-0.8831	-1.5216	2.5829	0.6285	3.9301	1.0683				
1.68	1.7351	-1.1853	-1.5839	2.9204	0.3986	4.6256	0.6916				
1.72	1.7708	-1.4134	-1.6404	3.1842	0.2270	5.2234	0.4020				
1.76	1.8068	-1.5735	-1.6926	3.3803	0.1191	5.7215	0.2152				
1.80	1.8432	-1.6836	-1.7417	3.5268	0.0581	6.1426	0.1071				
1.9	1.9355	-1.8491	-1.8566	—	—	—	—				
2.7	2.0293	-1.9654	-1.9660	—	—	—	—				

При малых x имеем

$$\frac{NO}{[NO]} = \frac{y(0)}{x_0} = \frac{1}{6}x_0^5 = K_m \tau [NO]. \quad (I-11)$$

При больших значениях x_0 соответствующие кривые все быстрее и все ближе подходят к кривой ϑ . Уже начиная с $x_0=1.72$ $K_m\tau[\text{NO}]=2.5$, величина NO_K меньше чем на $\frac{1}{2}\%$ отличается от своего предельного значения 1.0649.

Таким образом, мы получаем предельный закон для богатых смесей

$$\frac{\text{NO}}{[\text{NO}]} = \frac{y(0)}{x_0} = \frac{1.065}{x_0} = 0.745 (K_m\tau[\text{NO}])^{-\frac{1}{5}}. \quad (\text{I-12})$$

Без численного множителя закон этот выведен из соображений подобия и автомодельности в § 6.

Нетрудно также численно проследить и за разложением предварительно добавленного NO .

В бедных смесях, где имеет место формула (I-10), легко найти $\{\text{NO}\}$: чтобы $y(0)=y(x_0)$, надо положить

$$\begin{aligned} \frac{1}{6}x_0^6 - \frac{1}{4}x_0^4(x_0) = 0; \quad y(x_0) = y(0) = \sqrt{\frac{4}{6}}x_0 \\ \{\text{NO}\} = [\text{NO}] \cdot \sqrt{\frac{4}{6}} = 0.816 [\text{NO}]. \end{aligned} \quad (\text{I-13})$$

В богатых смесях, естественно, кривая $\{\text{NO}\}$ практически совпадает с NO_K и в пределе также подчиняется формуле (I-12). Для расчета $\{\text{NO}\}$ в промежуточных смесях мы поступали совершенно так же, как и при экспериментальном определении этой величины: при данном значении x_0 (т. е. $K_m\tau[\text{NO}] = \frac{x_0^5}{6}$) определяли выход y_{K_1} ; y_{K_2} ; y_{K_3} при трех различных значениях

$$y_1(x_0) = 0; \quad y_2(x_0) = 1; \quad y_3(x_0) = 3.$$

Интерполяцией находилось $y_a(x_0)$ такое, что

$$y_a(x_0) = y_a(0), \quad (\text{I-14})$$

так что

$$\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]} = \frac{y_a}{x_0}. \quad (\text{I-15})$$

При помощи величины $\{\text{NO}\}$ мы можем, так же как это делалось раньше, § 5, попытаться описать образование и разложение окиси азота так, как если бы в действительности

температурная кривая имела вид ступеньки; при этом интегрируется уравнение кинетики

$$\frac{dNO}{dt} = K (\{NO\}^2 - NO^2), \quad 0 < t < \tau'_5 \quad (I-16)^*$$

в предположении постоянства K и $\{NO\}$ в течение всего времени реакции, хотя в действительности (в данной смеси) $\{NO\}$ отвечает температуре, более низкой, чем K , стоящее в том же уравнении. Уравнение (I-16) интегрируется в элементарных функциях и дает (ср. (5-6)).

$$\frac{1}{2} \ln \left(\frac{\{NO\} + NO_K}{\{NO\} - NO_K} \cdot \frac{\{NO\} - NO_0}{\{NO\} + NO_0} \right) = K \tau'_5 \{NO\}, \quad (I-17)$$

где NO_0 — первоначальное введенное в смесь (при $t=0$), а NO_K — полученное после взрыва ($t=\tau'_5$) количество окислов азота.

Определение $K \tau'_5$ и самого τ_5 по формуле (I-17) совпадает с тем, которое давалось в § 5 в связи с экспериментальным исследованием разложения и образования окиси азота во взрыве. Мы должны будем исследовать, в каком соотношении находится это характеристическое время из § 5, τ'_5 , со строго определенным в § 7 временем падения в e' раз скорости образования окиси азота τ_7 — см. формулу (7-9), которое мы часто обозначаем τ без индекса.

Обрабатывая расчетные данные по формуле (I-17), мы получим для бедных смесей, для которых справедливы формулы (I-10) и (I-13),

$$K \{NO\} \tau'_5 = \frac{6}{4} K \{NO\} \tau_7, \quad (I-18)$$

или ввиду формулы (I-13),

$$K \{NO\} \tau'_5 = \frac{6}{4} \sqrt{\frac{4}{6}} K \tau_7 [NO] = \sqrt{\frac{6}{4}} K \tau_7 [NO]. \quad (I-19)$$

* Через τ'_5 обозначим «ширину ступеньки», т. е. время, в течение которого температура постоянна и равна максимальной, как предполагалось в § 5 при выводе (5-6).

Вывести строго какие-либо общие формулы для богатых и, тем более, для промежуточных смесей нам не удалось. Приведем результаты конкретных расчетов (табл. II).

Т а б л и ц а II

x	$K_{\tau} [\text{NO}]$	$\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]}$	$K_{\tau_s} \{ \text{NO} \}$ по формуле (5-6), совпадающей с (I-17)		$\frac{6}{4} K_{\tau} \{ \text{NO} \}$	$\frac{6}{4} K_{\tau} [\text{NO}]$	$\sqrt{\frac{6}{4} K_{\tau} [\text{NO}]}$
			$\text{NO}_0 = 0$ $y(x_0) = 0$	$\text{NO}_0 = 3 \{ \text{NO} \}$ $y(x_0) = 3x_0$			
1	0.167	0.810	0.2025	0.2025	0.2025	0.2500	0.2025
1.2	0.415	0.768	0.528	0.490	0.478	0.622	0.506
1.4	0.996	0.730	1.10	1.06	0.983	1.345	1.09
1.6	1.744	0.662	2.23	2.10	1.734	2.620	2.14
1.8	3.149	0.594	3.90	3.72	2.806	4.724	3.85

Как видно из таблицы, формула (I-17) сравнительно очень близка к истине — вычисленные по этой формуле значения $K_{\tau_s} \{ \text{NO} \}$ при разных $y(x_0)$, т. е. при NO_0 от нуля до $2-3[\text{NO}]$, отличаются мало, не больше чем на 5—6%.

Любопытно, что во всех случаях формула (I-19) удовлетворяется очень хорошо. Так как, однако, при $x_0 > 1, K_{\tau} [\text{NO}] > 0.17$ ни формулу (I-17), ни формулу (I-19) обосновать нам не удалось, согласие с ними приходится считать случайным, хотя и удобным, результатом расчета, обобщать который на x_0 и $K_m \tau [\text{NO}]$ большие, чем те, которые взяты в таблице, было бы недопустимо.

Приложение II

МАХЕ-ЭФФЕКТ

Без всяких подсчетов распределения температур подсчитаем сперва соотношение образования и распада NO и величину $\{ \text{NO} \}$ в бедной смеси в простейших предположениях. В практически интересном интервале температур 2000—3000°K равновесная концентрация $[\text{NO}]$ в диссоциирующих смесях (при постоянном давлении или постоянной плотности) может быть

с большой точностью представлена как линейная функция внутренней энергии смеси E

$$[\text{NO}] = A + BE, \quad (\text{II-1})$$

где A и B — константы.

В равномерно нагретой смеси средняя (равновесная) концентрация

$$[\overline{\text{NO}}] = \overline{(A + BE)} = A + B\overline{E} \quad (\text{II-2})$$

как раз та, которая должна иметь место по формуле (II-1) при $E = \overline{E}$.

По первому началу термодинамики при Махе-эффекте \overline{E} сохраняется, сохраняется и $[\overline{\text{NO}}]$, равное концентрации $[\text{NO}]$, вычисленной без учета Махе-эффекта.

Предположим, что в неравномерно нагретой после адиабатического горения смеси равновесная концентрация $[\text{NO}]$ как функция некоторого параметра U , пробегающего значения от -0.5 до $+0.5$ ($\int du = 1$; $\overline{f(u)} = \int f(u)du$), выражается так:

$$[\text{NO}(U)] = [\overline{\text{NO}}](1 + HU), \quad (\text{II-3})$$

меняясь в пределах от $[\overline{\text{NO}}]\left(1 - \frac{H}{2}\right)$ до $[\overline{\text{NO}}]\left(1 + \frac{H}{2}\right)$, где H — константа, характеризующая степень неравномерности распределения энергии. Пусть при всех U , $-0.5 < U < 0.5$, $K_n \tau [\text{NO}] < 1$, так что имеют место формулы (I-10), (I-11). Согласно (7-13)

$$\begin{aligned} x_0 &= (6K_m[\text{NO}]\tau)^{\frac{1}{5}} = \left(6De^{-\frac{A}{RT_m}} \sqrt{N_2 \cdot O_2} Ce^{-\frac{Q}{RT_m}} \tau\right)^{\frac{1}{5}} = \\ &= (6D\sqrt{N_2 \cdot O_2} C\tau)^{\frac{1}{5}} \cdot e^{-\frac{A+Q}{5RT_m}}. \end{aligned} \quad (\text{II-4})$$

Мы полагали везде, что с достаточной точностью $A = 4Q$, так что

$$\frac{A+Q}{5RT_m} = \frac{5Q}{5RT_m} = \frac{Q}{RT_m},$$

следовательно,

$$x_0 = (6D\sqrt{N_2 \cdot O_2} C\tau)^{\frac{1}{5}} e^{-\frac{Q}{RT_m}} = \frac{(6D\sqrt{N_2 \cdot O_2} C\tau)^{\frac{1}{5}}}{C\sqrt{N_2 \cdot O_2}} = [\text{NO}] = \gamma[\text{NO}], \quad (\text{II-5})$$

где γ обозначает весь множитель перед $[\text{NO}]$, зависящий только от N_2 , O_2 и τ , но не являющийся функцией T . Для данной

смеси, при постоянном τ , $x_0 = \gamma[\text{NO}]$; согласно (7-11), при $t=0$
 $\frac{y_0}{x_0} = \frac{\text{NO}_0}{[\text{NO}]}$; $y_0 = x_0 \frac{\text{NO}_0}{[\text{NO}]}$; подставляя в (I-10) и обозначая
 $\gamma^6 = M$, получим

$$\text{NO}_K = \text{NO}_0 + \frac{1}{6} M [\text{NO}]^6 - \frac{1}{4} M \text{NO}_0^2 [\text{NO}]^4, \quad (\text{II-6})$$

где в M входят константы D и C , концентрации N_2 и O_2 и τ , но не T_m ; M одинаково для всех элементов смеси.

Усредняя, получим

$$\overline{\text{NO}}_K = \text{NO}_0 + \frac{1}{6} M [\overline{\text{NO}}]^6 - \frac{1}{4} M \text{NO}_0^2 [\overline{\text{NO}}]^4. \quad (\text{II-7})$$

По сравнению с равномерно нагретой смесью с тем же $[\overline{\text{NO}}]$ вид уравнения (II-7) не изменился. Образование NO выросло в $\frac{[\overline{\text{NO}}]^6}{[\text{NO}]^6}$ раз, распад — в $\frac{[\overline{\text{NO}}]^4}{[\text{NO}]^4}$ раз, величина $\{\text{NO}\}$ — в $\frac{1}{[\text{NO}]} \sqrt{\frac{[\overline{\text{NO}}]^6}{[\text{NO}]^6}}$ раз. Рассчитаем образование и распад для простейшего распределения (II-3), приняв соответствующие величины при $H=0$ за 1.

Т а б л и ц а III

H	$[\text{NO}] / [\overline{\text{NO}}]$		Образование	Распад	$\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]}$
	от	до			
0	1	1	1	1	0.816
0.2	0.9	1.1	1.05	1.02	0.828
0.4	0.8	1.2	1.21	1.08	0.864
0.6	0.7	1.3	1.47	1.18	0.911
0.8	0.8	1.4	1.88	1.32	0.972
1.0	0.5	1.5	2.44	1.52	1.035
1.2	0.4	1.6	3.19	1.75	1.100

Отношению $\frac{\{\text{NO}\}}{[\text{NO}]} = 1$ (вместо 0.816) в равномерно нагретой смеси соответствует приблизительно двукратное увеличение образования NO . Вместо $2/3(K'\tau[\text{NO}])$ [см. (I-18)] выход достигает $1.33(K'\tau[\text{NO}])$. Как показали расчеты Франк-Каменецкого, действительно, в бедных смесях, в которых эксперимен-

тально определенное $\{NO\}$ близко к $[NO]$, имеется небольшое превышение $\frac{NO}{[NO]}$ над $K\tau'$ $[NO]$.

Выше мы показали только, что соотношение между выходом и $\{NO\}$, вытекающее из простейшей схемы Махе-эффекта, оправдывается на опыте.

Но какой выход NO_K , какое $\{NO\}$ достигается в реальной смеси, при учете Махе-эффекта? Мы произвели подробный расчет для случая горения смеси 24% H_2 , 32% N_2 , 44% O_2 . $(N_2=O_2-\frac{H_2}{2})$ при $P=200$ мм Hg. В этом расчете мы пренебрегли влиянием на внутреннюю энергию небольшого (10%) отступления плотности от среднего значения в наиболее горячей и наиболее холодной части газа.

Сопоставим величины, вычисленные без учета Махе-эффекта, с величинами, относящимися к самой горячей и самой холодной части.

Т а б л и ц а IV.

	$T_m, ^\circ K$	$[NO], \%$	Энергия смеси, ккал/моль
Без учета Махе-эффекта	2350	1.40	15.20
Горячая часть	2625	2.18	19.02
Холодная часть	2185	1.00	13.51

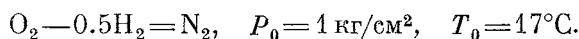
Введем снова параметр U , меняющийся также от -0.5 до $+0.5$. Предположим, что в каждом из интервалов 19.02—15.20 и 15.20—13.51 энергия E линейно связана с U (плавную кривую мы заменяем ломаной из двух прямых, проходящих через крайние точки кривой). Закон сохранения энергии дает возможность однозначно определить протяжение интервалов переменной U

E	19.02	15.20	13.51
U	-0.5	-0.19	+0.50

В тех же интервалах, от -0.5 до -0.19 и от 0.19 до $+0.5$, можно считать концентрацию $[NO]$ также линейно связанной

с U . Так же, как выше, мы рассчитываем $[\overline{NO}]$; $[\overline{NO}]^4$; $[\overline{NO}]^6$; при этом $[\overline{NO}]$ с точностью, с которой проведен расчет, не отличается от значения, вычисленного без учета Махе-эффекта. Образование растет в 2 раза, а распад в 1.3 раза по сравнению со значениями этих величин при равномерном распределении температуры без Махе-эффекта, так что $\{NO\}$ увеличивается в 1.24 раза, достигая $1.01\{NO\}$ вместо $0.816\{NO\}$. Совпадение с экспериментом лучше, чем можно было ожидать при достигнутой нами точности расчета и эксперимента.

При повышении начального давления взрыва в более бедных смесях влияние Махе-эффекта чрезвычайно возрастает. Приводим результаты вычислений одного из нас (П. С.) для двух смесей водорода



Т а б л и ц а V

$\%H_2$	T без учета Махе-эффекта, $^\circ\text{K}$	T максим., $^\circ\text{K}$	T миним., $^\circ\text{K}$	Рост скорости образования
20	2150	2240	1965	3.3 раза
16	1860	2205	1690	40 раз

Напротив, диссоциация продуктов горения чрезвычайно сильно уменьшает отход в обе стороны от вычисленной без учета Махе-эффекта температуры.

Так, при 40% H_2 , 40% O_2 и 20% N_2 и $P_0 = 200$ мм Hg, без учета Махе-эффекта получается $T = 2900^\circ\text{K}$. Температура наиболее холодной части газа, сгорающей последней, равная 2800°K , отличается всего на 100° от средней. Того же порядка, очевидно, и превышение температуры горячей части газа над 2900°K . Вряд ли можно ожидать большого влияния Махе-эффекта на наблюдаемые величины в богатых смесях.

В целом, учет Махе-эффекта в предположении одинаковости закона охлаждения и входящей в него величины τ для всех элементов объема взорванной смеси дал возможность количественно объяснить отмеченные в предыдущем разделе противоречия между теорией и экспериментом в бедных смесях.

Привлекая Махе-эффект к объяснению явлений, происходящих при боковом зажигании, мы вынуждены видеть причины влияния переноса зажигания в центр в изменении условий охлаждения. При центральном зажигании можно думать, что τ для горячего ядра будет больше, чем для расположенных у стенки холодных частей. Грубо качественно такое представление согласуется с характером изменения выхода при переносе зажигания в центр, с увеличением выхода в бедных смесях и уменьшением его в богатых. Количественное описание процессов при центральном зажигании потребует, вероятно, значительно углубленного понимания теплопередачи продуктов взрыва.

Приложение III

ТЕОРИЯ ЗАКАЛКИ

В главе V приведены результаты опытов по определению увеличения выхода окиси азота при ускорении охлаждения.

Покажем, как можно вычислить при помощи математической теории ожидаемые результаты этих опытов, использованные в гл. V, при сравнении теории с экспериментом.

Ограничимся рассмотрением случая, когда ускорение охлаждения производится в наиболее выгодный момент t_0 , когда концентрация окиси азота достигла максимума: очевидно, что до максимума идет образование NO, после максимума — разложение; ускорение охлаждения выгодно только в стадии разложения. Положим, что как в первой, так и во второй стадии (после ускорения охлаждения) зависимость температуры от времени подчиняется законам одинакового вида

$$t < t_0, \quad \frac{dT}{dt} = -a_1 T^2 = -\frac{RT^2}{6Q\tau_1}; \quad t > t_0, \quad \frac{dT}{dt} = -a_2 T^2 = -\frac{RT^2}{6Q\tau_2};$$

однако значения констант отличаются в n раз

$$a_2 = na_1;$$

$$\tau_2 = \frac{\tau_1}{n}.$$

При этом в самый момент t_0 температура непрерывна, производная температуры терпит разрыв — ср. гл. V, эксперименталь-

ная кривая давления (рис. 27) и вычисленная кривая температуры (рис. 31, кривая для «последней» части газа).

Из общего уравнения реакции (6-4) следует, что NO достигает максимума NO_m как раз в тот момент, когда мгновенная концентрация равна мгновенной равновесной концентрации, отвечающей мгновенному значению температуры

$$\text{NO}_m = (\text{NO}).$$

Таким образом, расчет распадается на 2 части: 1) расчет образования окиси азота при начальном условии — $t = 0$, $\text{NO} = 0$; найти NO_m и t_0 из условия $\text{NO}_m = (\text{NO})_{t_0}$; 2) расчет разложения окиси азота при начальном условии — $t = t_0$; $\text{NO} = (\text{NO})_{t_0}$, найти NO_K при $t \rightarrow \infty$. Результаты расчета должны быть представлены в зависимости от начального значения $K_m \tau_1 [\text{NO}]$ и величины n , характеризующей ускорение охлаждения.

На рис. 40 жирная линия *I* изображает результат первой части расчета, а именно $\text{NO}_m / [\text{NO}]$ (по оси ординат, в логарифмическом масштабе, шкала слева) в зависимости от $K_m \tau_1 [\text{NO}]$, отложенного по оси абсцисс, сверху, также в логарифмическом масштабе. Из принятого закона охлаждения следует, что

$$(\text{NO}) = [\text{NO}] \cdot e^{-t/6\tau_1}.$$

Отсюда найдем для момента t_0 достижения максимальной концентрации

$$\text{NO}_m = (\text{NO})_{t_0}; \quad t_0 = 6\tau_1 \ln \frac{[\text{NO}]}{(\text{NO})_{t_0}} = 6\tau_1 \ln \frac{[\text{NO}]}{\text{NO}_m}.$$

Следовательно, t_0 однозначно связано с $\text{NO}_m / [\text{NO}]$ и может быть найдено при помощи той же кривой *I*, которая дает $\text{NO}_m / [\text{NO}]$ путем отсчета по шкале, нанесенной справа.

Как видно из графика, например,

$$\begin{aligned} \text{при } K_m \tau_1 [\text{NO}] = 1, \quad \text{NO}_m / [\text{NO}] = 0.66, \quad t_0 / \tau_1 = 2.5; \\ \text{при } K_m \tau_1 [\text{NO}] = 10, \quad \text{NO}_m / [\text{NO}] = 0.95, \quad t_0 / \tau_1 = 0.35. \end{aligned}$$

Результаты второй части расчета могут быть выражены в виде универсальной зависимости $\text{NO}_K / \text{NO}_m$ от $K(t_0) \tau_2 \text{NO}_m$. Эта зависимость дана жирной кривой *II*. Обе кривые *I* и *II* найдены при помощи общего интеграла § 7 и таблиц приложения *I*. Как видно из кривой *II*, например, при $K(t_0) \tau_2 \text{NO}_m$, равном 10 в опыте,

фическому вычитанию $\lg n$; в примере при $n=3$ это даст точку B'' на графике, что дает $\frac{NO_K}{NO_m} = 0.85$. Интересующая нас в конеч-

ном счете величина $\frac{NO_K}{[NO]}$ находится по формуле

$$\frac{NO_K}{[NO]} = \frac{NO_K}{NO_m} \cdot \frac{NO_m}{[NO]}.$$

В логарифмических координатах расчет $NO_K/[NO]$ сводится к графическому сложению двух отрезков: так, в рассматриваемом примере $K_m \tau_1 [NO] = 2.8$, $n=3$ нужно сложить отрезки EA и $B''C''$, что даст (строим $AD'' = B''C''$) отрезок ED'' ; найдя точку D'' , отсчитываем по левой шкале конечный результат $NO_K/[NO] = 0.73$. При $n=1$, т. е. без закалки, $K(t_0) \tau_2 NO_m$ было бы равно $K(t_0) \tau_1 NO_m$ и изображалось бы точкой B' ; NO_K/NO_m изображалось бы отрезком $B'C'$ и было бы равно 0.72, а $\frac{NO_K}{[NO]}$ нашли бы таким же построением ($AD' = B'C'$), как ординату D' $\frac{NO_K}{[NO]} = 0.605$.

Таким образом построены результирующие кривые (пунктирные линии на рис. 40) для $n=10$, $n=3$ и $n=1$. Очевидно, что описанным графическим методом при помощи номограммы рис. 40 можно решить также любые другие вопросы, относящиеся к закалке.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	<i>Стр.</i>
<i>Предисловие</i>	3
Введение	5
К истории вопроса	5
Цели и краткий обзор работы	8
Литература	14
Глава I. Доказательство термической природы реакции	16
§ 1. Количество окиси азота, образующееся при взрыве различных смесей при низком начальном давлении.	16
§ 2. Влияние начальной температуры на количество окиси азота.	24
§ 3. Сравнение количества образующихся окислов азота с термодинамически равновесным	26
§ 4. Экспериментальное исследование окисления азота при горении в струе при постоянном давлении.	32
Выводы	36
Литература	36
Глава II. Кинетика реакции во взрыве	37
§ 5. Образование и разложение окиси азота во взрыве. Определение теплоты активации реакции.	37
§ 6. Теория подобия протекания химической реакции во взрыве	43
§ 7. Математическая теория обратимой бимолекулярной реакции во взрыве.	50
§ 8. Взрывы при атмосферном давлении. Влияние давления и абсолютное значение константы скорости	57
Выводы	62
Литература	63
Глава III. Механизм реакции кислорода с азотом	64
§ 9. Механизм реакции окисления азота	64
§ 10. Влияние концентрации кислорода на скорость реакции. Исследование взрывов смесей с избытком горючего	69
Выводы	75
Глава IV. Влияние размеров сосуда и скорости горения	76
§ 11. Образование окислов азота при взрывах бедных водородных смесей и влияние расположения зажигания	80

§ 12. Влияние размеров взрывного сосуда на выход окислов азота при взрыве.	84
§ 13. Влияние малых количеств водяных паров или водорода на образование окислов азота при взрывах сухих смесей окиси углерода.	87
§ 14. Количественное сопоставление с термической теорией . . .	90
§ 15. О механизме термического образования окиси азота . . .	95
Выводы	97
Литература	97

Глава V. Экспериментальное исследование кинетики процесса.

Опыты при высоких давлениях.	98
§ 16. Спектрографическое исследование кинетики образования окиси азота.	99
§ 17. Экспериментальное исследование образования и разложения окиси азота методом закалки.	105
§ 18. Зависимость конечного выхода NO от начального давления взрываеваемой смеси.	120
Выводы.	129
Литература.	129
Приложение	130
Приложение I. Характер решения, свойства и общий интеграл уравнения	130
Приложение II. Махе-эффект.	137
Приложение III. Теория закалки.	142

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

*

Редактор *В. В. Воеводский*
Технический редактор *О. В. Зальманин*

РИСО АН СССР № 2705 А--12619
Гип. заказ № 3270 Под. к печ. 26/XI 1947, Формат
бум. 60×92¹/₂. Печ. л. 9¹/₄ Уч.-издат. 7¹/₂
Тираж 2000

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10.

Цена 6 руб.