

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ**

УДК 541.124.7

**КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЕТА
ВБЛИЗИ ПЕРВОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГРЕМУЧЕЙ СМЕСИ**

© 2019 г. Н. М. Кузнецов^{1*}, С. Н. Козлов^{2**}¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: n-m-kuznetsov@yandex.ru

**E-mail: kozlovse@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.09.2018;

после доработки 09.11.2018;

принята в печать 21.11.2018

На основе кинетической схемы Н.Н. Семёнова теоретически исследовано влияние импульсного и непрерывного воздействий электромагнитного излучения на зарождение и разветвление цепей в гремучей смеси вблизи первого предела воспламенения. Экспериментально изучено влияние обработки внутренней поверхности кварцевого реактора в перерыве между опытами импульсным светом ксеноновой лампы на интенсивность реакции зарождения под первым пределом воспламенения гремучей смеси. В результате обнаружено, что энергии светового облучения (0.5 Дж, 200 импульсов) оказалось недостаточно для заметного воздействия на поверхностные активные центры и реакцию зарождения.

Ключевые слова: гремучая смесь, нижний предел воспламенения, воздействие света, синглетный кислород, зарождение цепей, разветвление цепей, интегральные кривые.

DOI: 10.1134/S0207401X19050078

ВВЕДЕНИЕ

В статье на основе теории цепных реакций и кинетической схемы Н.Н. Семёнова [1–3] количественно исследуется воздействие электромагнитного излучения (фотолиза) на воспламенение гремучей смеси вблизи первого предела. В экспериментальной части работы исследуется влияние обработки между опытами поверхности реакционного кварцевого сосуда импульсным излучением ксеноновой лампы на скорость зарождения активных частиц в гремучей смеси. Тема статьи относится к изучению возможностей управления процессом горения водорода в связи с развитием современной водородной энергетики и с техникой безопасности. Кинетика химических реакций стехиометрической (гремучей) смеси водорода с кислородом экспериментально и теоретически изучена в работах основоположника цепной теории химических реакций, лауреата нобелевской премии академика Н.Н. Семёнова, его учеников и последователей (см., например, библиографию в [1]).

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ*Уравнения химической кинетики*

В схеме Н.Н. Семёнова [2–4] система уравнений химической кинетики применительно к гремучей смеси представляется в виде

$$d[\text{H}]/dt = 2K_0[\text{H}_2][\text{O}_2] + 2K_p[\text{O}_2][\text{H}] - g[\text{H}] + b[\text{H}]^2, \quad (1)$$

$$d[\text{O}_2]/dt = -K_p[\text{O}_2][\text{H}], \quad (2)$$

где в квадратных скобках указаны концентрации компонент реакций; K_0 – константа скорости зарождения цепей (радикалов) на кварцевой поверхности; K_p – константа скорости реакции разветвления цепей ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$); g – часть “константы” скорости гетерогенной гибели атомов H , не зависящая от концентрации этих частиц; b – параметр квадратичного взаимодействия цепей. Значения $b < 0$ соответствуют отрицательному взаимодействию цепей.

В случае стехиометрии текущие значения $[\text{H}_2]$ и $[\text{O}_2]$ с точностью до малых концентраций радикалов удовлетворяют соотношению $[\text{H}_2] = 2[\text{O}_2]$. Учитывая это и переходя к относительным концентрациям, нормированным на начальную концентрацию молекулярного кислорода $[\text{O}_2]_0$, получаем из (1), (2) следующую систему уравнений:

$$dx_1/dt = 2K'_p x_0 x_1 + 4K'_0 x_0^2 - g x_1 + b' x_1^2, \quad (3)$$

$$dx_0/dt = -K'_p x_0 x_1, \quad (4)$$

где

$$x_0 \equiv [\text{O}_2]/[\text{O}_2]_0, \quad x_1 \equiv [\text{H}]/[\text{O}_2]_0, \quad (5)$$

$$K_p' \equiv K_p[\text{O}_2]_0, \quad K_0' \equiv K_0[\text{O}_2]_0.$$

Начальные условия:

$$x_0 = 1, \quad x_1 = 0. \quad (6)$$

Концентрация $[\text{O}_2]_0$ при заданных значениях температуры и начального давления определяется уравнением состояния идеального газа:

$$P = 3[\text{O}_2]_0 kT, \quad (7)$$

где k – постоянная Больцмана. Система уравнений (3), (4) содержит три константы скорости химических реакций: K_p , K_0 , g . Первая из них, относящаяся к газовой фазе, известна. В справочнике [5, стр. 12] в качестве оптимального варианта имеющихся формул для K_p рекомендована следующая формула:

$$K_p [\text{см}^3/\text{с}] = 10^{14.19} \exp(-8420/T), \quad (8)$$

где T – температура. Константы K_p и g на первом пределе воспламенения связаны известным соотношением [3]:

$$g = 2K_p' = 2K_p P_1 / 3kT. \quad (9)$$

Второе равенство в (9) следует из определения K_p' в (5) и из (7). В расчетах, приведенных в работе [6], согласие с экспериментом [7] при $T = 773$ К на пределе воспламенения (давление $P_1 \approx 0.663$ – 0.668 Торр) и в окрестности предела по обе стороны от него получено при $K_0 = 5.6 \cdot 10^{-22}$ $\text{см}^3/\text{с}$, $b = -5 \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^3/\text{с}$, $g = 26.78$. Согласно (7), при $T = 773$ К

$$K_p = 4.8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Решение системы уравнений (3), (4) с условиями (6) применительно к воспламенению и горению гремучего газа получено в работе [6].

Далее в данном разделе мы приведем вариант решения уравнений (3), (4), который по характеру приближений и их реализации наиболее удобен, на наш взгляд, для выполнения основной задачи статьи – исследования влияния фотолиза на первый предел воспламенения гремучей смеси и на подпредельные интегральные кривые зависимости $x_1(t)$.

Интересуясь начальной стадией реакций, будем полагать в уравнении (3) и в правой части уравнения (4) $x_0 = 1$. При этом зависимость x_1 от времени определяется только одним уравнением (3). Соответственно, первый предел воспламенения определяется тоже уравнением (3). На начальной стадии можно в уравнении (3) опустить квадратичное слагаемое $b'x_1^2$. Решение уравнения (3) в таком приближении с начальными условиями (6) имеет вид

$$x_1(t) = (A/B)[\exp(Bt) - 1], \quad (10)$$

где введены следующие обозначения:

$$A = 4K_0', \quad B = 2K_p' - g. \quad (11)$$

Согласно (9) и второму равенству (11), на первом пределе воспламенения $B = 0$. В этом случае уравнение (10) содержит неопределенность вида $0/0$. Раскрывая ее путем перехода к пределу $B \rightarrow 0$, получаем

$$x_1(t) = At. \quad (12)$$

При $B > 0$ и $B < 0$ формула (10) выражает зависимость $x_1(t)$ над пределом и под ним соответственно. В первом случае происходит экспоненциальный рост концентрации атомов водорода, а во втором случае со временем x_1 приближается к стационарному значению:

$$x_1 \rightarrow -A/B. \quad (13)$$

В соответствии с этим стационарное решение, т.е. $x_1 = -A/B$, с точностью до $b'x_1^2$ непосредственно следует из (3) при условии $dx_1/dt = 0$.

Решая уравнение (3) в том же приближении, как и при выводе формулы (10), но при более общем начальном условии: $x_0 = 1$, $x_1 = x_{1,0} \ll 1$, получаем

$$x_1 = x_{1,0} \exp(Bt) + (A/B)[\exp(Bt) - 1]. \quad (14)$$

Свойства интегральных кривых зависимостей, определяемых формулами (10) и (14), относительно параметра B качественно одинаковы: на первом пределе при $B = 0$ (независимо от указанных выше начальных условий) и

$$x_1(t) = x_{1,0} + At; \quad (15)$$

при $B > 0$ и $B < 0$ формула (14) качественно так же, как и формула (10), выражает экспоненциальный рост и приближение к стационарному режиму (13) соответственно.

Влияние электромагнитного излучения на интегральные кривые зависимости $x_1(t)$

Рассмотрим изменение интегральных кривых зависимости $x_1(t)$ при воздействии на гремучую смесь электромагнитного излучения, энергия квантов которого достаточна для электронного возбуждения молекул, приводящего к образованию активных центров – атомов и радикалов при мономолекулярном распаде или в последующих газофазных и гетерогенных реакциях. Интенсивность излучения будем предполагать достаточно малой, чтобы газ в реакционном сосуде практически не нагревался и относительная концентрация атомарного водорода в течение всего рассматриваемого времени действия источника излучения

оставалась малой, т.е. чтобы выполнялось условие $x_1 \ll 1$.

Изменение уравнения (3) с учетом источника определяется двумя приведенными ниже факторами.

Фактор а. Под воздействием источника излучения происходит зарождение цепей. Это может быть учтено путем введения в правую часть уравнения (3) дополнительного слагаемого, пропорционального интенсивности излучения. Обозначив это слагаемое в виде функции $f(t)$, вместо (3) имеем

$$dx_1/dt = 2K'_p x_0 x_1 + 4K'_0 x_0^2 - gx_1 + b'x_1^2 + f(t). \quad (16)$$

Фактор б. Если излучение приводит к образованию возбужденного кислорода O_2^* с энергией 1 эВ = 11600 К (синглетный кислород $O_2(a^1\Delta_g)$), то изменяется скорость разветвления цепей. Слагаемое $2K_p[O_2][H]$ в (2) в таком случае следует представить в виде суммы:

$$\begin{aligned} 2K_p[O_2 - O_2^*][H] + 2K_p[O_2^*][H] = \\ = 2K_p[O_2][H] + 2(K_p^* - K_p)[O_2^*][H], \end{aligned} \quad (17)$$

где K_p^* – константа скорости реакции



Энергия молекулы синглетного кислорода больше энергии активации константы скорости (8). Поэтому можно предположить, что энергия активации константы скорости K_p пренебрежимо мала, и принять по аналогии с (8)

$$K_p^* \approx 10^{14} \text{ см}^3/\text{с} \gg K_p. \quad (19)$$

Переходя к относительным концентрациям и учитывая сильное неравенство (19), вместо правой части (17) имеем

$$2K'_{p,\text{эф}} x_0 x_1, \quad (20)$$

где $K'_{p,\text{эф}}$ – эффективное значение константы скорости разветвления цепей

$$K'_{p,\text{эф}} = K'_p + K_p^* x_0^*/x_0. \quad (21)$$

При этом, согласно (21), параметр B в формулах (10), (11) и (14) следует заменить на

$$B_{\text{эф}} = 2K'_{p,\text{эф}} - g = B + 2K_p^* x_0^*/x_0. \quad (22)$$

(Отметим, что при малом “выгорании” $x_0 \approx 1$.) Заменяя K'_p в (16) на $K'_{p,\text{эф}}$ и учитывая (21), получаем

$$\begin{aligned} dx_1/dt = 2(K'_p x_0 + 2K_p^* x_0^*) x_1 + \\ + 4K'_0 x_0^2 - gx_1 + b'x_1^2 + f(t). \end{aligned} \quad (23)$$

Зависимость x_0^* от времени при $x_1 \ll 1$ определяется уравнением

$$dx_0^*/dt = cf(t) - 3K_{\text{дез}} x_0^*, \quad (24)$$

где c – константа, зависящая от эффективного сечения фотовозбуждения молекулы O_2 , $K_{\text{дез}}$ – константа скорости столкновительной дезактивации (тушения) по схеме



Множителем 3 в (24) учитывается стехиометричность гремучей смеси в приближении одинаковой эффективности частиц M в реакции (25).

Решение уравнения (24) выражается в квадратурах:

$$\begin{aligned} x_0^* = c \exp(-pt) \int_0^t \exp(p\tau) f(\tau) d\tau + \text{const}, \\ p \equiv 3K_{\text{дез}}; \end{aligned} \quad (26)$$

при $x_{t=0}^* = 0$ const = 0.

Рассмотрим влияние факторов **а** и **б** на интегральные кривые, определяемые уравнением (23) при трех вариантах вида функции $f(t)$. Вариант 1:

$$f(t) = \lambda \delta(t), \quad (27)$$

где $\delta(t)$ – дельта-функция, λ – безразмерный параметр, пропорциональный энергии поглощенного излучения и удовлетворяющий условию $\lambda \ll 1$.

В реальных экспериментах любая вспышка излучения длится в течение некоторого конечного времени Δt . Поэтому формула (27) является приближением, которое не приводит к существенной погрешности результата интегрирования уравнения (23), если выполнено сильное неравенство

$$\Delta t \ll |B^{-1}|. \quad (28)$$

Вариант 2 – непрерывное излучение постоянной интенсивности:

$$f(t) = \text{const}. \quad (29)$$

Вариант 3 – повторяющиеся вспышки излучения с постоянным периодом (скважностью) τ :

$$f(t_i) = \delta(t_i), \quad t_i = i\tau, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (30)$$

Фактор а, вариант 1. В правой части уравнения (23) для интервала времени действия вспышки излучения при условии (28) достаточно оставить только слагаемое $f(t)$, определенное формулой (27). При этом, интегрируя уравнение (23), с учетом того, что интеграл от дельта-функции равен единице, получаем

Таблица 1. Зависимость значения x_i от номера вспышки i

i	$10^3 x_i$	i	$10^3 x_i$
0	1.00	8	3.60
1	1.74	9	3.67
2	2.29	10	3.72
3	2.70	11	3.75
4	3.00	12	3.78
5	3.22	13	3.80
6	3.39	14	3.815
7	3.51	∞	3.827

$$x_1 = \lambda. \quad (31)$$

Это “мгновенное” (по отношению к временному масштабу химической реакции) изменение концентрации x_1 от нуля до λ можно рассматривать просто как изменение начальных условий. При этом после вспышки излучения функция x_1 выражается формулой (14), в которой теперь $x_{1,0} = \lambda$. Соответственно, остаются неизменными все свойства интегральных кривых, определяемых формулой (14), включая и первый предел воспламенения.

Фактор а, вариант 2. Согласно (16), действие источника с точностью до малого изменения x_0 эквивалентно соответствующему увеличению константы скорости зарождения цепей K_0 . При этом константа скорости разветвления цепей не изменяется. Соответственно, увеличивается коэффициент A , но остаются неизменными коэффициент B и первый предел воспламенения (см. (11)). Пропорционально увеличению коэффициента A увеличиваются значения $x_1(t)$ на интегральных кривых, определяемых уравнением (10), в том числе

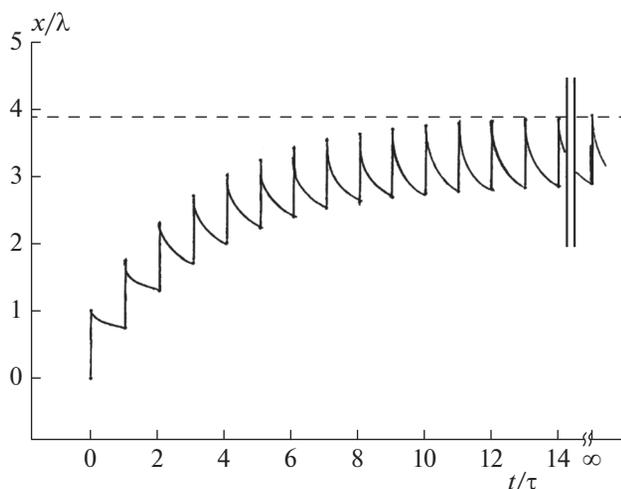


Рис. 1. Зависимость x/λ от t/τ .

и на предельной интегральной кривой, определяемой (12).

Фактор а, вариант 3. Уже на основании результатов анализа первых двух вариантов можно предположить, что и в данном случае предел воспламенения останется неизменным при условии, что периодические вспышки приведут в среднем к тому же результату, как и непрерывное излучение с той же интегральной по времени энергией. Строгий анализ основан на вычислении интегральных кривых зависимости $x(t)$. Каждая гладкая подпредельная интегральная кривая зависимости (10) превращается при $f(t) = \lambda \sum_i \delta(t_i)$ в пилообразную кривую. Учитывая, что действие каждой вспышки излучения сводится в математическом отношении к изменению начальных условий, получаем аналогично (14) рекуррентную последовательность значений $x(t_i)$ (см. (30)):

$$\begin{aligned} x(t_0) &= x_{1,0} = \lambda, \quad x(t_1) = x(t_0) \exp(-\beta\tau) + \lambda, \\ x(t_2) &= x(t_1) \exp(-\beta\tau) + \lambda, \\ x(t_3) &= x(t_2) \exp(-\beta\tau) + \lambda \text{ и т.д.,} \end{aligned} \quad (32)$$

где $\beta = -B > 0$. Напомним, что λ — скачкообразное увеличение $x(t)$ при каждой вспышке излучения. Последовательность (32) монотонно возрастающая. При возрастании номера i она выходит асимптотически на стационарный режим, определяемый уравнением

$$x_{i+1} - x_i = x_i [\exp(-\beta\tau) - 1] + \lambda = 0. \quad (33)$$

Из второго равенства (33) находим асимптотическое (максимальное) значение x :

$$x_{max} = \lambda / [1 - \exp(-\beta\tau)]. \quad (34)$$

Результаты вычисления последовательности (32) при $\lambda = 10^{-3}$ и $\beta\tau = 0.3$ приведены в табл. 1. При этом из (34) следует $x_{max} = 0.003858$. Зависимость x/λ от t/τ представлена на рис. 1.

Фактор б, вариант 1. В случае дельтаобразной вспышки $f(t_1) = \lambda\delta(t_1)$, и из (26) при условии (28) получаем

$$\begin{aligned} x^* &= 0 \text{ при } t < t_1, \\ x^* &= \lambda \exp[p(t_1 - t)] \text{ при } t \geq t_1. \end{aligned} \quad (35)$$

Если система до вспышки излучения, находясь под нижним пределом, была так близко к нему, что выполнялось неравенство

$$B < 2K_p^* \lambda / x_0, \quad (36)$$

то, согласно (22), система в результате вспышки окажется над пределом воспламенения. Но поскольку x^* , согласно (35), после вспышки убывает со временем, то неравенство (36) может нарушиться, и система окажется снова под пределом раньше существенного развития взрывного процесса. Это может произойти, если $B_{эф} \leq p$. Доста-

точным условием взрыва является сильное неравенство $B_{эф} \gg p$.

Фактор б, вариант 2. Если $f(t) = f = \text{const}$, то концентрация x_0^* выходит со временем на стационарный режим (см. уравнение (24)):

$$x_0^* = cf/3K_{дез}.$$

В этом случае неравенство (36) является условием необратимого перехода системы из начального подпредельного состояния ($B < 0$) через предел ($B_{эф} > 0$), поскольку в отличие от варианта 1 концентрация x_0^* не убывает со временем.

Фактор б, вариант 3. Не рассматривая этот вариант подробно, ограничимся предельными случаями большой и малой скважности τ . В случае

$$\tau \gg \max(1/p, 1/|B_{эф}|), \quad (37)$$

реакция гремучей смеси на первую вспышку источника такая же, как в рассмотренном выше варианте 1. Если первая вспышка не приводит к взрыву, то его не будет и при многократном повторении вспышек равной интенсивности, так как при условии (37) система за время τ успевает релаксировать (возвращаться в исходное невозмущенное состояние).

В случае

$$\tau \ll \min(1/p, 1/|B_{эф}|), \quad (38)$$

действие многократно повторяющихся вспышек эквивалентно действию постоянного источника, мощность которого равна отношению ϵ/τ , где ϵ — энергия одной вспышки.

Влияние возбужденных частиц, в том числе синглетного кислорода, на макроскопические характеристики воспламенения водородокислородных смесей (пределы и задержки воспламенения и др.) обсуждаются в обзорной статье [8]. Изучение процесса самовоспламенения водородокислородных смесей в ударных волнах проводили в работе [9]. Понижение первого предела воспламенения смесей $\text{CH}_4\text{—O}_2$ (воздух) под действием лазерного излучения различной интенсивности теоретически изучали в [10].

В приведенной выше теоретической части работы не учитывалось возможное влияние излучения на стенки реакционного сосуда. В связи с этим были проведены эксперименты, описанные ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Воздействие излучения на активированную поверхность реактора

Экспериментально воздействие импульсного излучения на поверхность реактора было проведено в кварцевом реакторе в режиме наблюдения

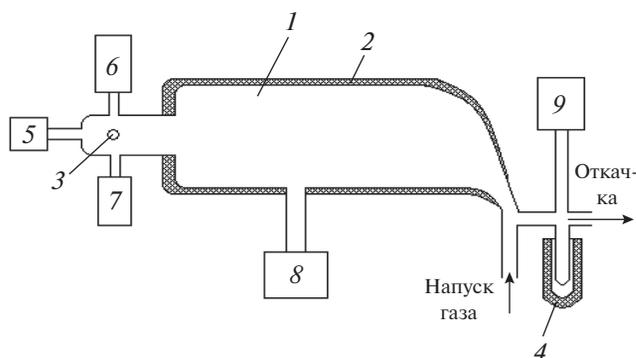


Рис. 2. Схема эксперимента: 1 — кварцевый реактор, 2 — печь, 3 — место регистрации атомов Н и О, 4 — сосуд Дьюара, 5 — источник зондирующего сигнала — резонансная лампа, 6 — приемник резонансного излучения атомов Н, 7 — приемник резонансного излучения атомов О, 8 — импульсная лампа, 9 — датчик давления “Сапфир МТ”.

за реакцией зарождения в гремучей смеси с использованием метода резонансно-флуоресцентной спектроскопии (РФС). Схема установки изображена на рис. 2. Методика подробно описана в работе [4]. Высокая чувствительность метода регистрации по атомам водорода (10^8 частиц/см³) позволяет регистрировать атомарные частицы в реакции под первым пределом воспламенения.

Рассмотрим процесс воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода на самом пределе воспламенения в квазиизотермическом режиме. Напустим в реактор гремучую смесь при давлении и температуре немного ниже первого предела воспламенения (см. рис. 3). Начинаем медленно дополнительно нагревать смесь, постоянно регистрируя давление в реакторе и концентрацию атомарного водорода. С некоторого момента времени подпредельная концентрация атомарного водорода (на рисунке — после 400 с нагрева) медленно возрастает. После 700 с нагрева давление в реакторе прекращает расти в результате начала реакции, которую можно назвать медленным воспламенением. После этого дополнительный нагрев реактора прекращаем. Концентрация атомарного водорода растет по экспоненте.

Через некоторое время в результате частичного выгорания смеси давление в реакторе понизилось на 0.1 Торр. Реакция вошла в подпредельный режим и концентрация атомов Н стала медленно уменьшаться (см. рис. 4). Активация поверхности реактора пламенем произошла, и уровень сигнала атомарного водорода стал существенно выше, чем перед воспламенением.

Начинаем медленно откачивать реактор. Синхронно с давлением смеси в реакторе понижается концентрация атомов Н — ведущего активного центра (АЦ) горения водорода. Можно предпола-

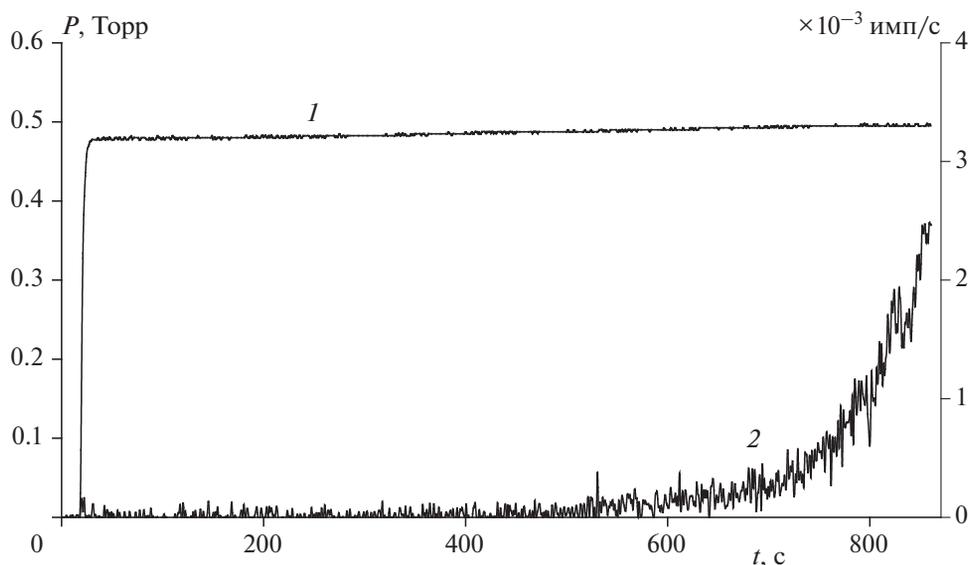


Рис. 3. Реакция зарождения в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при медленном нагреве реактора от 685 до 693 К перед началом процесса воспламенения. 1 – кривая давления, 2 – концентрация атомарного водорода (1 имп/с соответствует концентрации 10^8 частиц/см³). Опыт с вымораживанием продуктов реакции.

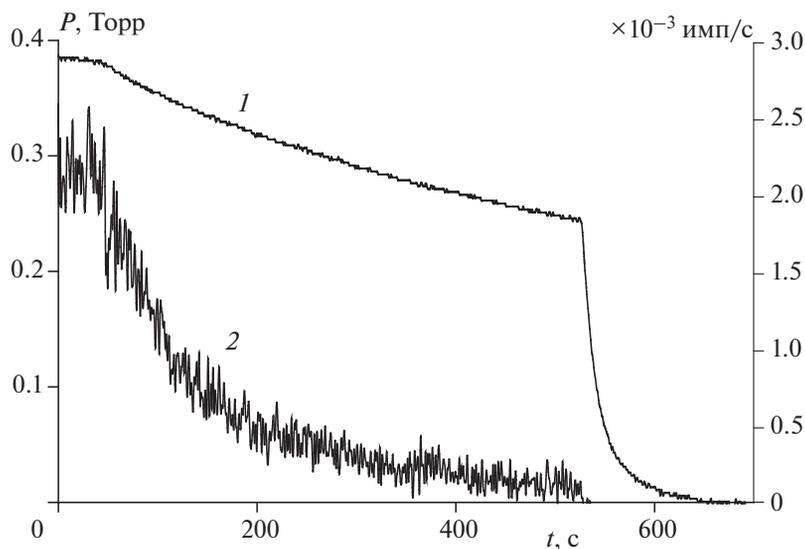


Рис. 4. Реакция зарождения в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ при медленной откачке из реактора смеси в конце процесса воспламенения: 1 – кривая давления, 2 – концентрация атомарного водорода (1 имп/с соответствует концентрации 10^8 частиц/см³). Опыт с вымораживанием продуктов реакции; $T = 693$ К.

гать, что величина концентрации H при давлении смеси ниже первого предела характеризует скорость зарождения АЦ реакции на уже обработанной пламенем поверхности при $T = 693$ К. Здесь (как и до воспламенения) скорость зарождения зависит от давления смеси, но на качественно другом уровне, поскольку произошла активация поверхности реактора воспламенением. В течение воспламенения при участии газовой фазы на поверхности реактора образуются временные ка-

талитические центры, которые на порядки увеличивают скорость зарождения АЦ реакции в конце и непосредственно после воспламенения. При полной откачке реактора в течение 8–10 мин свойства поверхности восстанавливаются (активация поверхности пропадает), и при напуске новой смеси повторяется картина, отображенная на рис. 3, 4. В таком активированном состоянии система газ–поверхность должна быть чувствительна к малейшим изменениям свойств поверхно-

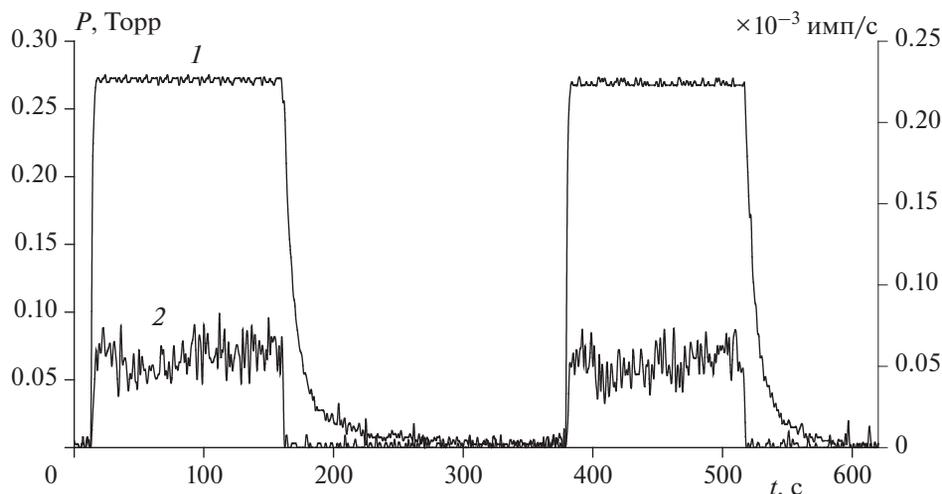
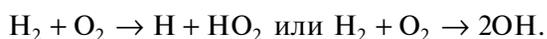


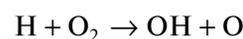
Рис. 5. Подпредельная реакция гремучего газа при обработке методом импульсного фотолиза поверхности реактора во время откачки реактора между двумя опытами: 1 – кривая давления, 2 – кривая концентрации атомарного водорода (1 имп/с соответствует концентрации 10^8 частиц/см³). Опыт с вымораживанием продуктов реакции; $T = 756$ К.

сти, и наша задача состояла в том, чтобы понять, влияет ли обработка поверхности импульсным светом ксеноновой лампы (диапазон свечения в вакуумном ультрафиолетовом излучении составляет 140–180 нм) на скорость зарождения АЦ в гремучей смеси.

На рис. 5 изображены сравнительные результаты двух опытов по измерению скорости зарождения АЦ на активированной поверхности в реакции гремучего газа. В промежутке времени между опытами происходила обработка внутренней поверхности реактора импульсным светом ксеноновой лампы. Поверхность реактора обрабатывали в течение 200 с со скважностью $\tau = 1$ с и энергией вспышки в 0.5 Дж. Время обработки светом выбрано с учетом того, чтобы активность поверхности от воспламенения сохранилась. Как видно из опыта, эта обработка излучением практически не повлияла на состояние поверхности и скорость зарождения активных центров. По-видимому, примененной энергии электромагнитного излучения не хватает, чтобы произвести существенные изменения в структуре активированной в первом опыте поверхности, которые бы заметно повлияли во втором опыте на скорость зарождения АЦ. При сохранении активации поверхности в присутствии гремучей смеси в реакторе происходит слабая стационарная гетерогенно-гомогенная цепная реакция с выбросом АЦ в газовую фазу. Общий итог этой реакции – приблизительное равновесие скорости образования и гибели АЦ. Известно, что реакция зарождения представляется в следующем виде [1–3]:



Энергии активации этих реакций существенно снижаются, если они происходят с участием поверхности реактора. Поскольку в газовой фазе присутствуют атомы Н, обязательно должны происходить реакции разветвления –



и продолжения цепи –



Определяют весь процесс слабой цепной реакции в газовой фазе реакция разветвления, реакции гибели АЦ и гетерогенная реакция окисления водорода. Некоторые акты последней реакции должны происходить с выбросом радикальных частиц в объем (вероятно, через гетерогенное образование и распад H_2O_2). Настоящее зарождение связано именно с этой реакцией. Термодинамическими процессами диссоциации молекул H_2 мы пренебрегаем в силу их малости при температурах воспламенения. В эксперименте под первым пределом воспламенения мы наблюдаем лишь результат всех вышеперечисленных процессов, когда общая скорость образования АЦ равна или меньше скорости их гибели на поверхности и в объеме реактора. Поскольку вышеописанная обработка поверхности реактора электромагнитным излучением практически не оказала влияния на скорость зарождения, все процессы зарождения АЦ в пламени практически полностью определяются лишь взаимодействием системы газ–поверхность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная схема кинетических расчетов предназначена для количественной интерпретации экспериментов по воспламенению гремучего газа в окрестности первого предела под воздействием резонансного и/или широкополосного источника электромагнитного излучения на электронные степени свободы молекул кислорода и водорода. Слабое излучение, не приводящее к повышению температуры газа в реакционном сосуде, оказывает двоякое воздействие: 1) возрастает скорость зарождения АЦ; 2) возрастает скорость разветвления цепей. Первое из них приводит к изменению зависимости концентрации АЦ от времени на интегральных кривых под пределом воспламенения гремучей смеси. При втором воздействии в зависимости от ряда параметров, характеризующих начальное состояние гремучей смеси: источник света, эффективное сечение фотовозбуждения синглетного кислорода и др., определены условия перехода от подпредельного состояния к взрыву.

Экспериментально исследовано влияние обработки активированной пламенем внутренней поверхности кварцевого реактора импульсным излучением света на скорость зарождения АЦ в гремучей смеси. Примененная обработка излучением поверхности активированного пламенем кварцевого реактора практически не повлияла на скорость зарождения АЦ в гремучей смеси. Все начальные процессы возникновения самовоспламенения гремучей смеси без добавочного

инициирования определяются лишь взаимодействием системы газ—поверхность. Предполагается, что сочетание математического моделирования с высокочувствительным методом измерения концентраций АЦ (атомов и радикалов) в объеме реактора даст новые возможности для получения данных о константах скорости реакций путем сравнения концентраций АЦ при воздействии излучения и без него.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат, 1934.
2. Семёнов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: АН СССР, 1958.
3. Семёнов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. Приложение II. С. 406, 410–411.
4. Александров Е.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ РАН, 1986.
5. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970.
6. Александров Е.Н., Козлов С.Н., Кузнецов Н.М. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 3. С. 42.
7. Aleksandrov E.N., Arutyunov V.S., Dubrovina I.V., Kozlov S.N. // Intern. J. Chem. Kinet. 1984. V. 16. P. 817.
8. Konnov A.A. // Combust. and Flame. 2015. V. 162. P. 3755.
9. Власов П.А., Смирнов В.Н., Тереза А.М. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 6. С. 35.
10. Старик А.М., Титова Н.С. // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40 № 5. С. 3.