

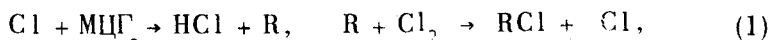
ОБНАРУЖЕНИЕ ВЕРХНЕГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ

*В.А.Бендерский, Е.Я.Мисочко, А.А.Овчинников,
П.Г.Филиппов*

Обнаружена твердофазная цепная реакция, в которой после образования критической концентрации активных частиц тепловой взрыв происходит не при нагревании, а при охлаждении образца.

Константы скорости элементарных процессов в твердой фазе, уменьшаясь с понижением температуры, достигают квантового предела [1]. В данной работе обнаружена цепная реакция, скорость которой, напротив, при низких ($T \leq 60\text{K}$) температурах на несколько порядков выше, чем при более высоких. Благодаря резкому росту скорости, достигаются критические условия воспламенения, которые в той же геометрии опыта не удается реализовать при $T > 60\text{K}$, так что тепловой взрыв происходит не при повышении температуры, а при охлаждении образца.

Исследовалась стеклообразная эквимольная смесь метилциклогексана (МЦГ) с хлором, в которой при фотодиссоциации протекает цепная неразветвленная реакция:



где R – радикал МЦГ. Энтальпия суммарного процесса составляет 1,2 эВ. Обе реакции (1) экзотермические. Фотодиссоциация Cl_2 осуществлялась азотным лазером ($\lambda = 337 \text{ нм}$). Изменение количества Cl_2 в образце (ΔN) регистрировалось по изменению оптической плотности ($\Delta D = \sigma \Delta N$) в его полосе поглощения на длинах волн 337 нм (сечение поглощения $\sigma_1 = 3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$) и 441 нм ($\sigma_2 = 5 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$). Изменение количества радикалов $\text{R}(t)$ определялось по спектрам ЭПР.

На рис. 1 показана кинетика изменения $\Delta N(t)$ и $\text{R}(t)$ в процессе фотолиза. Ниже 60K после индукционного периода, отвечающего накоплению критического количества радикалов ($\text{R}_K = (3 \div 7) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) происходит резкое увеличение скорости реакции. Незначительный

рост ΔN за время индукционного периода ($\sigma_1 \Delta N \ll 1$) показывает, что радикалы образуются только в слое поглощения, который значительно меньше толщины образца. Концентрация радикалов в этом слое превышает 10^{19} см^{-3} . Последующее распространение фронта реакции происходит по всей толщине со скоростью порядка 10^2 см/сек : за $\sim 10^{-3}$ сек исчезает практически весь хлор в кювете толщиной 0,1 см (вставка рис. 1). После окончания реакции количество оставшихся радикалов $\sim 10^{-2} R_K$. Распространение фронта реакции, по-видимому, сопровождается плавлением, о чем свидетельствует рост пропускания на длине волны 633 нм (рис. 1), где начальное ослабление обусловлено рассеянием света на трещинах, исчезающих после прохождения реакции. В использованной геометрии (плоско-параллельная кварцевая кювета с толщиной стенок 0,03 см и диаметр пятна накачки 0,2 см) быстрая реакция приводит к взрыву, разрушающему освещаемый участок стенки кюветы. Образец удается сохранить при увеличении его толщины. Зондирование световым пятном малого диаметра, показывает, что распространение фронта реакции происходит в виде конуса:

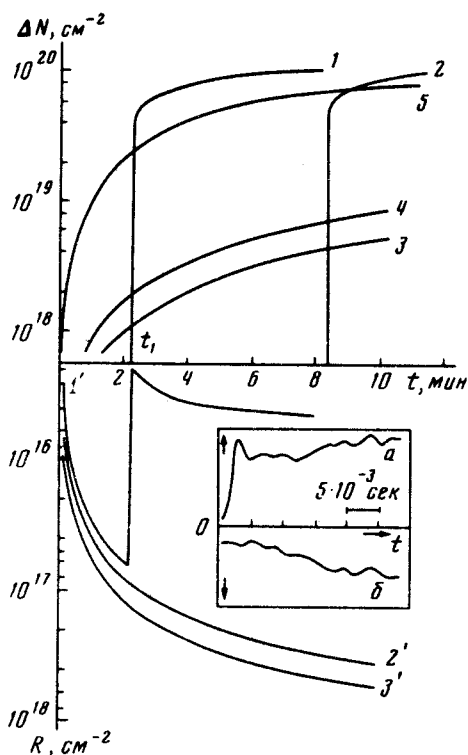


Рис. 1. Кинетика расхода хлора и накопления радикалов. 1-5 - $\Delta N(t)$ при $T = 10, 20, 60, 80$ и 115K , 1'-3' - $R(t)$ при $10, 60$ и 80K , соответственно. На вставке - осциллограммы изменения пропускания образца при 10K , $\lambda = 441 \text{ нм}$ (а), $\lambda = 633 \text{ нм}$ (б). $t = t_1$

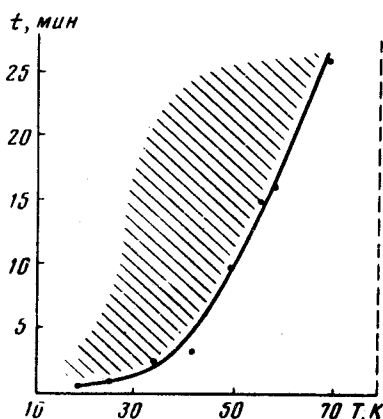


Рис. 2. Зависимость температуры термостата T_0 , при которой происходит взрыв, от времени фотолиза при 80K . Область взрыва заштрихована

Скорость реакции на начальном участке возрастает с ростом температуры, начиная с $T \geq 60\text{K}$, однако, даже при количестве радикалов в образце, превышающем R_K , взрыв не происходит. При 80K после выключения накачки наблюдается темновая реакция с характеристическим временем $20 - 40$ сек. в которой исчезает примерно 10^{17} см^{-2} молекул хлора и $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ радикалов, т. е. длина цепи $\nu \approx 5$, что соответствует результатам [2]. Скорость расхода Cl_2 на линейном участке $\Delta N(t)$, равная νYL (Y – квантовый его фотодиссоциации, близкий к единице, L – интенсивность света), возрастает с повышением температуры, но даже в жидкой фазе при 140K и использованной интенсивности света ($L = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) $d\Delta N/dt \approx 10^{19} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, ($\nu \approx 500$), т. е. скорость распространения фронта реакции не превышает 10^{-2} см/сек.

Переход от медленной реакции к взрыву происходит и после накопления количества радикалов $R > R_K$ при $T = 60 \div 80\text{K}$ и последующем охлаждении образца. На рис. 2 показана зависимость температуры термостата T_0 , при которой происходит взрыв, от времени освещения при 80K , показывающая, что с ростом последнего (т.е. R) T_0 возрастает.

Оба эксперимента (освещение при $T < 60\text{K}$ и освещение при 80K с последующим охлаждением) показывают, что поглощение света за время реакции ничтожно и взрыв обусловлен созданием активных частиц в объеме в результате распространения фронта реакции, а воспламенение связано с их накоплением в слое поглощения за время индукционного периода. Описанные критические явления *исчезают*, если образец после фотолитза отжечь в области стеклования, хотя остающееся после сжигания количество радикалов больше R_K . Взрыв не происходит при количестве Cl_2 в образце, меньшем 1:3.

Поскольку теплоотвод возрастает с ростом температуры, получить верхний температурный предел воспламенения нельзя в рамках теории Семенова при любых температурных зависимостях константы скорости и теплопроводности. Приведенные данные могут быть поняты, если учесть роль в кинетике твердофазных реакций внутренних напряжений, возникающих как при приготовлении стеклообразных образцов, так и в ходе самой реакции¹⁾. Характеризуя наличие упругих напряжений избыточной свободной энергией G , энергию активации реакции можно представить в виде

$$E_{\text{акт}} = E_0 - \alpha G, \quad 0 < \alpha \leq 1. \quad (2)$$

Т. е. наличие напряжений увеличивает константу скорости реакции и при естественном предположении о замедлении их релаксации с понижением температуры удается объяснить возникновение верхнего предела воспламенения. Условие воспламенения должно быть найдено из исследования траекторий на плоскости (G, T) . При их построении, кроме использования обычных параметров диаграммы Семенова [4], предполагалось, что скорость релаксации упругих напряжений экспоненциаль-

¹⁾Влияние колебательного спектра матрицы на скорость химической реакции отмечалось в [2, 3].

но растет с повышением температуры, а часть теплоты реакции тратится на их создание. Возможны два типа фазовых портретов системы (рис. 3, а, б). При $\tilde{R} < \tilde{R}_1$ особые точки A (устойчивый узел) и B (седло) соответствуют устойчивой и неустойчивой точкам теории Семенова. При $\tilde{R} < \tilde{R}_1$ узел переходит в устойчивый фокус, и возникает низкотемпературная область воспламенения. Согласно рис. 3, б уменьшение G (отжиг) может перевести систему в область промежуточных температур, где она устойчива. При дальнейшем увеличении \tilde{R} точки A и B сливаются, и устойчивая область исчезает.

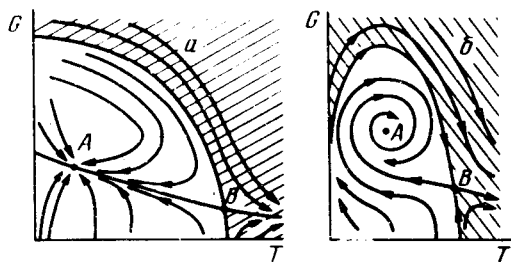


Рис. 3. Фазовый портрет системы при заданной концентрации радикалов (\tilde{R}). В точках A и B $dT/dt = dG/dt = 0$; а) $\tilde{R} < \tilde{R}_1$, б) $\tilde{R} < \tilde{R}_1$. $\tilde{R}_1 \sim T_0 e^{U/T}$, где T_0 — температура стенки, U — энергия активации скорости релаксации упругих напряжений. Области воспламенения заштрихованы

Авторы благодарят С.И.Анисимова, Я.Б.Зельдовича, Ю.Л.Москви-на, Б.В.Новожилова за полезное обсуждение.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
23 июля 1980г.

Литература

- [1] В.И. Гольданский. Nature, 279, 103, 1979.
- [2] Е.Я.Мисочко, П.Г.Филиппов и др. ДАН СССР, 253, №1, 1980.
- [3] В.А.Бендерский, В.И.Гольданский, А.А.Овчинников. Chem. Phys. Lett. 1980.
- [4] Д.А.Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., изд. АН СССР, 1947.