

бинационных» и обратных реакций и т. д. Иными словами, в общем случае суперпозиция химических и термофизических процессов не реализуется. Тем не менее данные, получаемые в экспериментах с неизотермическими системами, могут быть источником (и во многих случаях единственным) для выявления кинетических закономерностей. Возможность получения таких сведений и степень их достоверности определяются главным образом степенью соответствия выбранной модели неизотермического реактора реальной системе и уровнем «чувствительности» модельной системы (обычно это численная схема на ЭВМ) к возможным вариациям как кинетического механизма реакции, так и к количественным данным о скоростях элементарных стадий. Существенную роль играет также степень чувствительности и универсальность используемых экспериментальных методик.

Публикуемые работы можно условно отнести к следующим трем направлениям:

- особенности протекания реакций в неизотермических системах;
- модели и экспериментальные методы для получения кинетических данных;
- некоторые новые неравновесные процессы, протекающие в неизотермических условиях.

Исследования включают в себя широкий круг реагирующих систем — воспламенение и горение газов, термический распад и горение конденсированных систем, реакции в гетерогенных системах, катализ и т. д. Серьезное внимание уделено развитию новых экспериментальных методов и созданию эффективных математических моделей.

Четкость выбора основного научного направления школы-семинара, а также деловой и творческий характер работы каждого из ее участников в большой степени определились благодаря участию в ее подготовке и проведении профессора А. Г. Мержанова.

Р. И. Солоухин

УДК 541.124

## НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

*А. Г. Мержанов*  
(Москва)

Обычно кинетику химических реакций изучают в изотермических условиях, т. е. при постоянной в пространстве и времени температуре реагирующей системы. Для этого процесс проводят так, чтобы эффекты саморазогрева<sup>1</sup> вещества вследствие теплоты реакции были несущественны, а температура внешнего источника тепла (печки) не изменялась во времени. Организовав процесс таким образом, измеряют в ходе реакции или концентрации реагирующих веществ и конечных продуктов (что в общем случае представляет значительные трудности), или какую-либо величину, суммарно характеризующую процесс (как правило, для

<sup>1</sup> В данной статье, используя термины «саморазогрев», «тепловыделение» и др., будем иметь в виду, что соответствующие им величины могут быть как положительными, так и отрицательными. Поэтому, эти термины будем понимать в более широком смысле, охватывающем и эффекты самоохладения, теплопоглощения и др.

газов — это давление в реакционном сосуде; для конденсированных веществ — масса навески реагирующего вещества, количество выделившихся газообразных продуктов, количество выделившегося тепла).

Уже давно в химической кинетике сложилось два направления. Одно из них посвящено изучению механизма (химизма) реакции, установления того или иного химического акта и воздействию на него, обнаружению и исследованию промежуточных продуктов и т. д. Часто это направление приводит только к качественным результатам, расшифровывающим интимную сторону процесса. Другое направление заключается в количественном феноменологическом описании процесса в целом в виде кинетических уравнений и определении входящих в него параметров; при этом детальное понимание химического механизма процесса отходит на второй план. Такой подход к изучению химической реакции иногда называют формальной кинетикой.

Исследования в области формальной кинетики представляются не менее важными, чем изучение механизма реакции, так как они позволяют проводить расчеты скоростей химического процесса в различных реальных условиях. Успехи в области математического моделирования химико-технических процессов и расчетов химических реакций усилили актуальность этого направления, так как оказалось, что для многих практически важных реакций не получены кинетические уравнения, несмотря на успехи в понимании механизма. Говоря о методах неизотермической кинетики, будем интересоваться, главным образом, задачей получения кинетических уравнений брутто-процесса и расчета кинетических параметров.

### **1. Горение и взрыв как методы неизотермической кинетики**

До появления теории неизотермических процессов саморазогрев реагирующего вещества рассматривали как погрешность эксперимента, искажающую ход кинетических кривых и делающую эксперимент некорректным. Первая же неизотермическая теория — теория теплового взрыва, созданная Н. Н. Семеновым [1], изменила отношение к неизотермичности и ее влиянию на кинетику. Н. Н. Семенов показал, что, используя данные по пределам теплового взрыва, можно получать информацию о кинетике химической реакции и определять энергию активации. Любопытно, что первый довод в пользу своей теории Н. Н. Семенов получил [2], рассчитав из экспериментальных результатов Загулина по пределам теплового взрыва  $\text{C}_2\text{O}$  энергию активации и сравнив ее с данными Хиншельвуда, найденными в изотермических условиях. Отсюда родилось большое и в настоящее время широко распространенное направление, рассматривающее процессы взрыва и горения как методы неизотермической кинетики. Сущность его заключается в следующем: теория неизотермических явлений, таких как тепловой взрыв, зажигание, распространение пламени, устанавливает связь между характеристиками явлений, с одной стороны, и кинетическими параметрами и условиями протекания процесса, с другой. Если известны условия процесса и экспериментально измерены характеристики, то по теоретическим формулам, решая обратную задачу, можно определить кинетические параметры. В качестве характеристик обычно используют критические значения температур теплового взрыва, времена задержки воспламенения, скорость горения. В настоящее время получено много различных схем для расчета кинетических параметров из опытов по воспламенению и горению. При выводе этих схем использовались теоретические результаты, полученные в работах [2]—[6]. Работы автора, посвященные применению воспламенения для определения кинетических

параметров распада конденсированных веществ, обобщены в [7]. Некоторые из используемых схем приведены в табл. 1. Необходимо отметить следующее.

1. Кинетические схемы применительно к газам записаны для реакций  $n$ -го порядка. Для газов порядок реакции существенно влияет на константу скорости и через давление явно входит в кинетическую схему. Определяемые значения  $E$  и  $Qk_0$  зависят от величины принятого порядка реакции. Для конденсированных систем порядок реакции практически не влияет на связь используемых характеристик с  $E$  и  $Qk_0$ , и для определения последних его знать не нужно.

2. Чтобы определить кинетические параметры из опытов по воспламенению (тепловому взрыву и зажиганию), надо знать температуру внешней среды, в которой происходит воспламенение (температуру источника  $T_0$ ). Эта температура является параметром системы и известна до опыта<sup>1</sup>. В кинетические схемы, использующие горение, входит  $T_r$  — температура горения, которая так же, как и  $u$ , является характеристикой процесса (а не параметром). Значение  $T_r$  либо определяют экспериментально, либо для адиабатических режимов горения рассчитывают на основе термодинамических данных.

Таблица 1  
Некоторые формулы тепловой теории горения и взрыва

Измеряемая величина	Газы	Конденсированные системы
Предел теплового взрыва (критическое условие)	$\ln \frac{p^n}{T_0^{n+2}} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} - \ln Qk_{оп} + a_1$	$\ln \frac{r}{T_0} = \frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T_0} - \frac{1}{2} \ln Qk_0 + a_2$ ( $Bi \gg 1$ ) $\ln \left( \alpha \frac{S}{V} T_0^2 \right) = - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_0} + \ln Qk_0 + a_3$ ( $Bi \ll 1$ )
	адиабатический взрыв $\ln \frac{p^{n-1} t_{ад}}{T_0^{n+1}} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} - \ln Qk_{оп} + a_4$	$\ln \frac{t_{ад}}{T_0^2} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} - \ln Qk_0 + a_5$
Период индукции	зажигание (при $T_n - T_0 = \text{const}$ ) $\ln \frac{p^{n-1} t_{инд}}{T_0^{n-1} (T_0 - T_n)} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} - \ln Qk_{оп} + a_6$	$\ln \frac{t_{инд}}{T_0 - T_n} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_0} - \ln Qk_0 + a_7$
	Скорость горения $\ln \frac{(T_r - T_n)^{n+1} u_M^2}{p^n T_r^{n+2}} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_r} + \ln k_{оп} + a_8$	$\ln \frac{(T_r - T_n) u_M^2}{T_r^2} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_r} + \ln k_0 + a_9$ (безгазовые составы)

<sup>1</sup> При использовании явлений адиабатического теплового взрыва надо знать не температуру среды, а начальную температуру вещества, которая также является параметром.

3. Процессы воспламенения в отличие от горения не позволяют определять  $Q$  и  $k_0$  отдельно. В формулы эти величины входят в виде произведения ( $Qk_0$ ), имеющего смысл предэкспоненциального множителя константы скорости тепловыделения.

4. Определение  $E$  по приведенным схемам не зависит от константы  $a_i$ . Для определения  $Qk_0$  (или  $k_0$ ) знание величины  $a_i$  необходимо. В общем случае  $a_i$  зависит от теплофизических и геометрических факторов и ее значение может быть известно. Выражения для  $a_i$ :

$$\begin{aligned} a_1 &= \ln \frac{\lambda \delta_0 R^{n+1}}{\mu E r^2}; & a_2 &= - \ln \frac{\lambda \delta_0 R}{\rho E}; \\ a_3 &= \ln \frac{\rho E}{R} - 1; & a_4 &= \ln \frac{c R^n}{E}; & a_5 &= \ln \frac{c R}{E}; \\ a_6 &= \ln \left\{ 0,2c R^{n-1} \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{T_0 - T_n}{T_0^2} \right) + 8 \right] \right\}; \\ a_7 &= \ln \left\{ 0,2c \left[ \frac{E}{R} \left( \frac{T_0 - T_n}{T_0^2} \right) + 8 \right] \right\}; \\ a_8 &= \ln \frac{2n! \lambda \mu R c^n}{E^{n+1}}; & a_9 &= \ln \frac{\sigma_n \lambda \rho R}{E}. \end{aligned}$$

Можно привести много примеров успешного использования этого метода. Ограничимся лишь двумя.

В работах [8, 9] изучен тепловой взрыв сферических частиц пироксилина и поливинилнитрата в среде инертного газа. Определены критические значения температуры теплового взрыва  $T_{\text{окр}}$  (наименьшее значение температуры газа, при котором происходит взрыв) в зависимости от радиуса частиц  $r$  и теплопроводности газа  $\lambda_r$ . Параметры  $E$  и  $Qk_0$  рассчитывались по уравнению

$$\ln \left( \alpha \frac{S}{V} T_{\text{окр}}^2 \right) = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{окр}}} + \ln Qk_0 + \ln \frac{E \rho}{R} - 1.$$

Величина  $\alpha \frac{S}{V}$  для системы сферическая частица — газ определялась по формуле  $\alpha \frac{S}{V} = \frac{3\lambda c \rho}{r^2}$ , справедливой при отсутствии обтекания частиц газом (малые числа Рейнольдса) и лучистого теплообмена (не очень высокие температуры).

На рис. 1 представлены результаты спрямления зависимости тока  $T_{\text{окр}} \left( \alpha \frac{S}{V} \right)$ . Приведенные кинетические параметры пироксилина находятся в согласии с данными [10] ( $E = 47\,000$  кал/моль,  $Qk_0 = 7,41 \cdot 10^{21}$  кал/г·с), полученными методом изометрической калориметрии. Значения кинетических параметров поливинилнитрата успешно были использованы в [11] для экспериментальной проверки теории горения конденсированных веществ, образующих дисперсную зону. Рассчитанные значения скорости горения и температурного коэффициента скорости горения соответствуют экспериментальным результатам.

В работе [12] изучена зависимость скорости горения  $u$  железоалюминиевого термита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ) от температуры горения  $T_r$ . Величина  $T_r$  изменялась либо изменением начальной температуры образца  $T_n$ , либо введением в исходную смесь добавки инертного вещества ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и определялась путем термодинамического расчета. Для нахождения кинетических параметров использовалось уравнение:

$$\ln \frac{(T_r - T_n) u^2}{T_r^2} = - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_r} + \ln k_0 + \ln \frac{\lambda R}{\rho E},$$

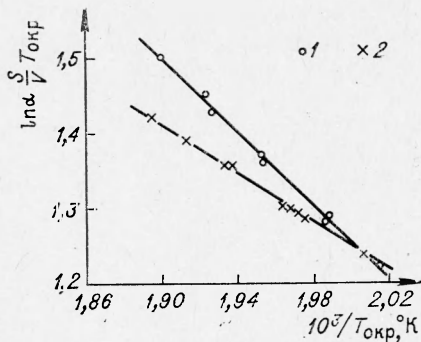


Рис. 1. Определение кинетических параметров разложения пироксилина и поливинилнитрата из опытов по тепловому взрыву сферических частиц в среде инертного газа.

1 — пироксилин,  $E=48\,500$  кал/моль;  $Qk_0=4,23 \cdot 10^{21}$  кал/г · с; 2 — поливинилнитрат,  $E=37\,000$  кал/моль,  $Qk_0=5,1 \cdot 10^{16}$  кал/г · с.

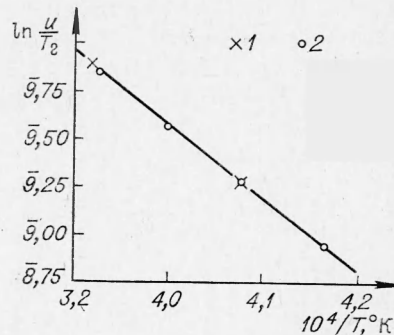


Рис. 2. Определение кинетических параметров горения железоалюминиевого термита  $Fe_2O_3+2Al+2,1(1/\delta-1)Al_2O_3$ ,

$E=130\,000$  кал/моль,  $k_0 \approx 10^{15}$  с $^{-1}$ ,  $1-\sigma = \text{const}$ ,  $T_H - \text{var}$ ; 2 —  $\sigma - \text{var}$ ,  $T_H = \text{const}$ .

которое в работе [12] ввиду слабого изменения  $T_r - T_H$  (примерно на  $150^\circ\text{C}$ , т. е. на 6%) было представлено в упрощенном варианте

$$\ln \frac{u}{T_r} = -\frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T_r} + \frac{1}{2} \ln k_0 + \frac{1}{2} \ln \frac{\lambda R}{\rho E (T_r - T_H)},$$

где  $\overline{T_r - T_H}$  — среднее значение разности температур в экспериментальном интервале. На рис. 2 представлены результаты спрямления экспериментальных данных в координатах  $\ln \frac{u}{T_r}$  и  $\frac{1}{T_r}$ . Найденная величина  $E$  близка по значению энергии активации распада закиси железа  $FeO$  (120 000—129 000 кал/моль), которая является промежуточным продуктом разложения  $Fe_2O_3$ . На основании этого факта в работе [12] делается вывод о том, что процессом, определяющим горение железоалюминиевого термита с химической точки зрения, является распад закиси железа.

Методы горения и взрыва дают уникальную информацию о кинетике быстротекущих реакций при высоких температурах, которую трудно получить другими способами (особенно для конденсированных систем). Они базируются на простом и легко проводимом эксперименте, позволяют варьировать параметры процессов в широком интервале. Однако применение этих методов для исследования кинетики связано с рядом ограничений. Обсудим некоторые из них.

Процессы горения и взрыва не позволяют определить кинетический закон реакции, т. е. найти кинетическое уравнение, и в этом смысле они как методы неизотермической кинетики неполноценны. Возникает парадоксальная ситуация — определяются кинетические константы, но в общем случае неизвестно, к какой функциональной зависимости скорости реакции от глубины превращения они относятся. Как следствие этого, зачастую возникает неясность, как трактовать полученные кинетические данные, к каким процессам их относить. Это вынуждает делать те или иные предположения относительно кинетического закона или привлекать дополнительную информацию.

Справедливости ради следует отметить, что для простых реакций типа

$$\dot{\eta} = k_0 e^{-E/RT} (1 - \eta)^n$$

кинетические параметры, определяемые всеми методами, имеют четкий смысл. Для конденсированных систем определяются только  $E$  и  $Qk_0$  (или  $k_0$ ), а для газов можно найти и  $n$ . Параметр  $n$  можно определить по зависимости: 1) скорости горения от давления  $u \sim p^{n/2}$ ; 2) периода индукции адиабатического взрыва или зажигания от давления  $t_{\text{инд}} \sim p^{(1-n)}$ ; 3) критической температуры теплового взрыва от давления.

В последнем случае, используя уравнение

$$\ln \frac{p^n}{T_{\text{окр}}^{n+2}} = \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{окр}}} - \ln Qk_0 + a_1$$

или более простое

$$\ln \approx \frac{E}{nR} \cdot \frac{1}{T_{\text{окр}}} + \text{const},$$

можно получить  $E/n$  и, зная  $E$ , определить  $n$ .

В случае сложных реакций (автокаталитических, топахимических, последовательных и др.) нет однозначных способов трактовки получаемых данных, хотя некоторые частные заключения можно сделать. Так, например, результаты, полученные по временам задержки адиабатического взрыва и зажигания, всегда относятся к начальным стадиям превращения вещества, а по критическим условиям теплового взрыва для самоускоряющихся реакций относятся к глубоким стадиям. Однако получаемые данные в каждом конкретном случае требуют специального анализа, что зачастую не удается провести удовлетворительно.

Другим важным ограничением возможностей использования горения и взрыва для определения кинетических параметров является сильное влияние физико-химического механизма превращения вещества на вид теоретических формул. Расчетные схемы, приведенные в табл. 1, получены лишь для простейших моделей процессов. В литературе теоретически описаны и более сложные случаи, хотя еще многие реальные процессы не получили теоретической трактовки. Поэтому основная трудность в использовании горения и взрыва для кинетических целей — выбор теоретической схемы, правильно описывающей процесс в данном конкретном случае. Это приводит к необходимости глубокого понимания процесса в целом, постановки специального эксперимента в ясных, контролируемых условиях и требует от экспериментаторов высокой квалификации.

Отметим, что с изложенной точки зрения газы и конденсированные системы ведут себя различно. Газы проявляют меньше разнообразия в физико-химическом отношении, и поэтому описанные кинетические схемы являются достаточно общими. Основной вопрос при постановке экспериментов — создание условий, при которых отсутствовали бы осложняющие процесс гидродинамические эффекты (свободная конвекция, неустойчивость распространения пламени и др.).

Конденсированные системы в отличие от газов дают богатую физико-химическую картину превращения вещества в различных неизотермических режимах. Плавление, испарение, образование газообразных продуктов реакции, вспенивание, диспергирование, полиморфные превращения — вот далеко не полный перечень процессов, которые в общем случае необходимо учитывать. Чем ниже температура, чем меньше глубина реакции, тем проще процесс, тем более общим является его описание. Поэтому кинетические схемы, основанные на процессах теплового взрыва и зажигания, более универсальны и благодаря этому более распространены, чем схемы горения. Описание процессов горения очень чувствительно к физико-химическому механизму превращения вещества; поэтому из-за сложности и разнообразия процессов [5]

использование горения как метода кинетического исследования очень ограничено и еще не получило широкого развития.

И, наконец, отметим очевидное ограничение — процессы горения и взрыва принципиально неприменимы для исследования эндотермических реакций.

## 2. О линейном пиролизе

Близким по существу к горению является процесс линейного пиролиза конденсированных веществ. Здесь также имеет место распространение зоны превращения по веществу, но в отличие от горения это происходит под действием внешнего заданного источника тепла.

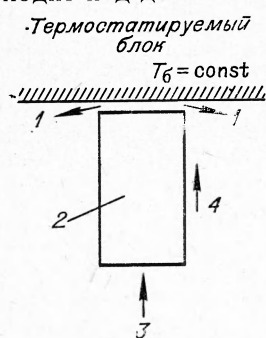


Рис. 3. Схема эксперимента по линейному пиролизу.

1 — продукты газификации; 2 — образец; 3 — сила прижатия; 4 — направление перемещения образца.

Метод линейного пиролиза предложен в работе [13]. Идея метода пояснена на рис. 3. Образец вещества силой  $F_{\text{п}}$  прижимается к поверхности металлического блока, температура которой  $T_{\text{б}}$  больше начальной температуры образца  $T_{\text{н}}$  и в течение опыта поддерживается постоянной. В нагретом слое образца или на его поверхности происходит газификация вещества (сублимация или объемное разложение), газообразные продукты удаляются через образовавшийся зазор между блоком и образцом. Благодаря удалению газообразных продуктов и действию силы  $F_{\text{п}}$  происходит стационарное (после некоторого периода установления) перемещение образца со скоростью  $u_{\text{п}}$ . В опытах измеряется зависимость  $u_{\text{п}} = u_{\text{п}}(T_{\text{б}})$ . Теория метода сводится к расшифровке этой зависимости.

Р. Д. Шульц и А. О. Деккер [13] и многие их последователи применяли линейный пиролиз для исследования сублимативных процессов. Линейный пиролиз как метод кинетического исследования термического разложения конденсированных веществ развит в работах А. С. Штейнберга и сотр. [14—17]. Для теоретического описания послойного разложения образца авторы применили соотношение теории горения конденсированных систем, связывающее скорость горения с температурой поверхности [18]:

$$u^2 = a \frac{RT_{\text{п}}^2}{E} \left( T_{\text{п}} - T_{\text{н}} + \frac{Q}{2c} \right)^{-1} k_0 e^{-E/RT_{\text{п}}}$$

Отсюда уравнение для определения кинетических параметров из опытов по линейному пиролизу имеет вид:

$$\ln \frac{u_{\text{п}}}{T_{\text{п}}} = - \frac{E}{2R} \cdot \frac{1}{T_{\text{п}}} + \frac{1}{2} \ln k_0 + \frac{1}{2} \ln \frac{aR}{E \left( T_{\text{п}} - T_{\text{н}} + \frac{Q}{2c} \right)}$$

Для не очень быстрых процессов  $T_{\text{п}} \approx T_{\text{б}}$ . При больших скоростях газозыделения находится связь между  $T_{\text{п}}$  и  $T_{\text{б}}$ , учитывающая термическое сопротивление газового зазора. Для очень медленных процессов в работе [17] развита теория, учитывающая теплоотдачу с боковой поверхности образца.

В отличие от горения и взрыва метод линейного пиролиза применяется к эндотермическим или слабо экзотермическим процессам. Основной недостаток — метод позволяет исследовать только полностью газифицирующиеся системы. Наличие конденсированного остатка в продуктах разложения приводит к накоплению продуктов реакции в поверхностном слое образца и затуханию процесса. Отсюда очень ог-

раниченный набор систем, пригодных для исследования. Не случайно, что в настоящее время подробно исследована методом линейного пиролиза кинетика термического разложения всего лишь двух веществ — полиметилметакрилата и перхлората аммония.

Перспективным представляется осуществление процессов линейного пиролиза при других способах подвода тепла к поверхности образца (например, потоком лучистой энергии); однако пока не ясно, удастся ли найти простые и удобные формулы для определения кинетических параметров. Подробнее о линейном пиролизе см. [19].

### 3. Способ определения кинетического уравнения по кривым разогрев — время

Рассмотренные выше методы опираются на различные конкретные характеристики (такие, как критическая температура, период индукции, скорость горения, скорость линейного пиролиза), которые интегрально характеризуют процесс. Как следствие этого — неполнота получаемой информации, невозможность найти вид кинетического уравнения. Для более полного решения обратной задачи теории неизотермических процессов необходимо непрерывное наблюдение за какой-либо величиной, характеризующей процесс. Очевидно, например, что наблюдение за изменением температуры при тепловом взрыве может дать больше сведений о кинетике, чем изменение периода индукции или определение критической температуры. И если над пределом теплового взрыва эти сведения относятся в основном к начальным стадиям процесса, то проводя эксперимент под пределом (при температурах, ниже критических), можно охарактеризовать весь процесс до конца. Исходя из такого типа рассуждений, в работе [20] был разработан метод изучения кинетики тепловыделения, базирующийся на анализе кривых разогрев — время. Метод оказался очень широким по своим возможностям — он позволяет изучать как экзотермические, так и эндотермические реакции, проводить процесс как в статических условиях (при постоянной температуре среды, используя только саморазогрев вещества), так и в динамических (при изменении температуры среды) и, самое главное, находить вид кинетического уравнения без каких-либо предположений о механизме процесса.

Рассмотрим сущность данного метода.

Пусть в некотором веществе, занимающем объем  $V$ , действуют химические источники тепла мощностью  $q$ . Между веществом и средой, в которую оно помещено, через поверхность  $S$  осуществляется теплообмен с коэффициентом  $\alpha$ . Создают такие условия, чтобы температура в веществе успевала выравниваться и во всех точках реакционного объема была практически одинакова<sup>1</sup>. Тогда неизотермическое протекание реакции может быть описано следующей системой уравнений:

уравнение теплового баланса

$$c\rho\dot{T} = \dot{q} - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad (3.1)$$

уравнение кинетики

$$\dot{q} = \varphi(T, q), \quad (3.2)$$

начальные условия

$$t=0, q=0, T = T_n.$$

Здесь для удобства использованы тепловые величины: количество выделенного тепла  $q$  и скорость тепловыделения  $\dot{q}$ . Кинетическое урав-

<sup>1</sup> Как известно, такая ситуация имеет место при малых значениях числа Био  $\alpha r/\lambda$  или в случае жидкостей и газов при интенсивном перемешивании реагирующего вещества.



нение выражено через произвольную функцию  $\varphi$ , установление вида которой является искомой задачей. Представление кинетики химической реакции в форме одного дифференциального уравнения 1-го порядка справедливо для любых брутто-одностадийных процессов. (О двухстадийных процессах см. ниже.)

В опытах измеряется изменение во времени температуры вещества при разных, но постоянных в течение эксперимента, значениях температуры среды

$$T = T(T_0, t), \quad (3.3)$$

Зная  $\alpha \frac{S}{V}$ , которая является постоянной экспериментальной установки, а также  $c\rho$  и проводя дифференцирование температуры по времени<sup>1</sup> из уравнения теплового баланса, получаем

$$\dot{q} = \dot{q}(T_0, T). \quad (3.4)$$

Интегрируя

$$q = \int_0^t \dot{q}(T_0, t) dt = q(T_0, t), \quad (3.5)$$

находим зависимость количества выделенного тепла от времени.

Выражения (3.3)—(3.5) являются, по существу, параметрической формой записи кинетического уравнения. Действительно, исключая из них  $T_0$  и  $t$ , получаем искомую зависимость

$$q = \varphi(T, q).$$

Описанная процедура допускает простую графическую интерпретацию (рис. 4). Проводя на графике, изображающем семейство кривых  $q(t)$  при разных  $T_0$ , прямую  $q = q_0 = \text{const}$ , получаем ряд точек с абсциссами  $t_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ). Каждому моменту времени  $t_i$  на графиках  $T(T_0, t)$  и  $\dot{q}(T_0, t)$  соответствует по одной точке с ординатами  $T_i$  и  $\dot{q}_i$ . Таким образом, каждое значение  $i$  в координатах  $q - T$  дает точки, геометрическое место которых образует кривую зависимости  $q(T)$ . Каждому значению  $q_0$  соответствует своя кривая, и, следовательно, получаем се-

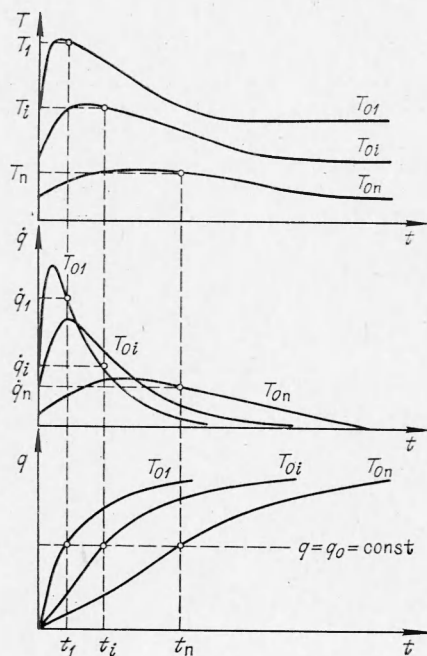


Рис. 4. Графический способ определения кинетического уравнения  $q = \varphi(T, q)$ .

мем семейства кривых  $q(T)$ . Каждому значению  $q_0$  соответствует своя кривая, и, следовательно, получаем се-

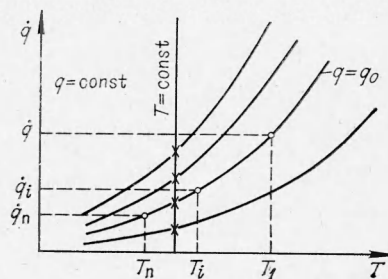


Рис. 5. Графическое выражение кинетического уравнения  $q = \varphi(T, q)$ .

<sup>1</sup> Следует отметить, что требования к точности дифференцирования и задания параметра  $c\rho$  невелики, так как благодаря тепловой квазистационарности процесса [21] величина члена  $c\rho \dot{T}$  мала и его учет носит обычно поправочный характер.

мейство кривых  $\dot{q} = \dot{q}(T)$  при  $q = \text{const}$  (рис. 5), которое является графическим выражением кинетического закона  $\dot{q} = \varphi(T, q)$ .

Число экспериментальных точек на кривой  $\dot{q}(T)$  при  $q = \text{const}$  равно числу опытов с разными  $T_0$ .

Семейство кривых, изображенное на рис. 5, можно построить иначе. Проводя вертикальные прямые  $T = \text{const}$ , положение которых выбирается произвольно, получаем связь между  $\dot{q}$  и  $q$  при  $T = \text{const}$ , т. е. изотермические кривые зависимости скорости тепловыделения от количества выделенного тепла, соответствующие различным температурам. Таким образом, осуществлен пересчет неизотермических кинетических кривых к изотермическим, что также является решением обратной задачи теории неизотермических процессов. Дальнейшую обработку кривых  $\dot{q}(T)$  при  $q = \text{const}$  или  $\dot{q}(q)$  при  $T = \text{const}$  проводят обычными для химической кинетики методами, т. е. подбирают вид уравнения, описывающего эти кривые, находят входящие в него параметры и представляют функциональную зависимость  $\dot{q} = \varphi(T, q)$  в аналитической форме; при этом полученное кинетическое уравнение либо отражает известные типы химических реакций, либо является сугубо эмпирическим. Вид функции  $\varphi$  для некоторых распространенных реакций приведен в табл. 2.

От опыта к опыту можно изменять не только  $T_0$ , но и  $\alpha \frac{S}{V}$ . Можно проводить процесс при изменяющейся температуре  $T_0$ , например, при линейном нагреве  $T_0 = \omega$  и варьировать  $\omega$ . Обработка данных по приведенной схеме дает для брутто-одностадийных процессов (для которых справедлив метод) одинаковые результаты.

Описанный метод получил распространение при изучении кинетики тепловыделения в различных системах [20, 22—24]. На экспериментальную реализацию метода оказал влияние опыт исследования теплового взрыва конденсированных систем [4]. Использовались разного типа реакционные сосуды с низкими значениями коэффициента теплоотдачи от поверхности вещества (для того, чтобы в зоне реакции не было распределения температур), внешний источник тепла был термостатирован (в некоторых случаях его температура изменялась во времени по линейному закону с малой скоростью), температура измерялась в произвольной точке вещества. Анализ факторов, ограничивающих применение этих методик, проведен в [20]. Среди них следует отметить невозможность исследования процессов с общей длительностью менее 0,5 ч и веществ сильно изменяющих объем при реагировании.

Таблица 2.  
Вид функций  $\varphi(T, q)$  для некоторых распространенных одностадийных реакций

Простые реакции	$k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (Q - q)^n$
Обратимые реакции	$k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}} (Q - q)^m -$ $- k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT}} (Q - q)^n$ $m, n \geq 0$
Автокаталитические и топохимические реакции	$k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}} (Q - q)^m +$ $+ k_{02} e^{-\frac{E_2}{RT}} q^n (Q - q)^l$ $m, l \geq 0, n > 0$
Реакции с автоторможением	$k_0 e^{-\frac{E}{RT}} q^{-n} l^{-mq}$ $n > 0, m = 0; n = 0, m > 0$

Примером успешного использования метода могут служить результаты, полученные при изучении распада тетрила в жидкой фазе [20]. Обработывая кривые разогрев — время, удалось получить не только сложное автокаталитическое уравнение распада тетрила, учитывающее уменьшение объема [25], но и значения констант, практически совпадающие с изотермическими данными (табл. 3).

Таблица 3

Кинетическое уравнение распада тетрила		
$\dot{q} = \left( k_{01} e^{-E_1/RT} + \frac{k_{02} e^{-E_2/RT} q}{340 - 0,23q} \right) \times (340 - q).$		
Сравниваемая величина	Изотермические данные [20]	Изотермические данные [26]
$k_{01}, c^{-1}$	$10^{13,92}$	$10^{13,82}$
$E_1, \text{ кал/моль}$	36 000	36 000
$k_{02}, c^{-1}$	$10^{15,66}$	$10^{15,62}$
$E_2, \text{ кал/моль}$	38 000	38 000

Способ расчета кинетического уравнения по кривым разогрева может найти применение при обработке экспериментальных данных, полученных в струевых установках при исследовании кинетически быстропотекающих реакций в газах или жидкостях. С учетом обычных предположений об адиабатичности процесса (не берутся во внимание теплотери через боковую поверхность струи и продольный перенос тепла) для стационарного режима можно записать

$$-c\rho u_c T'_x + \dot{q} = 0,$$

$$\dot{q} = u_c q'_x = \varphi(T, q),$$

$$x=0, T=T_0 \quad (q=0).$$

Измеряя экспериментально  $T=T(T_0, x)$  (например, тонкой сканирующей термопарой) и дифференцируя эту зависимость по  $x$ , получаем систему:

$$T=T(T_0, x),$$

$$\dot{q} = c\rho u_c T'_x = \dot{q}(T_0, x),$$

$$q=c\rho(T-T_0),$$

из которой, исключая  $T_0$  и  $x$ , можно легко найти искомую кинетическую функцию  $\varphi(T, q)$ .

В литературе делались попытки получать кинетические параметры, измеряя температурные профили при горении [27]. Однако сравнительно низкая точность измерения  $T(x)$ , большие погрешности двукратного дифференцирования (для горения, в отличие от струи, член  $\lambda T''_{xx}$  играет существенную роль [28]), игнорирование сложной физико-химической картины превращения вещества, о которой говорилось выше, привели к абсурдным результатам. По-видимому, применение рассмотренных приемов к анализу процессов горения нецелесообразно.

#### 4. Термографический метод

Изложенный выше подход к решению изотермических задач химической кинетики явился следствием фундаментальных исследований основоположников макрокинетической науки Н. Н. Семенова, Д. А. Франк-Каменецкого, Я. Б. Зельдовича и может быть назван макрокинетическим. Параллельно с ним развивался и другой — термографический — подход к изучению химической кинетики в изотермических условиях. Этот подход благодаря методической простоте получил очень широкое распространение.

Сущность термографического метода заключается в следующем.

Практически все физико-химические процессы протекают с выделением или поглощением тепла, что приводит к изменению температуры в веществе. Если поместить исследуемый образец в печь с непрерывно

растущей температурой (для охвата широкого диапазона температур), то запись кривых температура образца — время, которые называются термическими кривыми, дает некоторую информацию о протекающих процессах. Получением и расшифровкой термических кривых нагрева и занимается термография. Существует две схемы термографического эксперимента: абсолютная и дифференциальная. В абсолютной схеме регистрируется изменение температуры образца, а в дифференциальной — разность температур между исследуемым образцом и специально введенным эталоном (веществом, у которого отсутствуют физико-химические превращения в рассматриваемом интервале температур, а теплофизические свойства примерно такие же, как и у исследуемого). Принципиальные черты термографического эксперимента отражены на рис. 6.

Виды термограмм (число термических эффектов; их тепловая природа; температурные интервалы, в которых они проявляются) для разных веществ различны. Поэтому классической задачей термографического метода (первоначальной и основной вплоть до настоящего времени) является качественный анализ — узнавание веществ, с которыми имеют дело, определение качественного химического состава тех или иных механических смесей. Отсюда и другое, более распространенное название метода — термический анализ. Для этих целей составляют атласы термограмм, обобщаются накопленные экспериментальные данные и т. д. Следует, однако, заметить, что вид термограммы существенно зависит и от условий нагрева (скорость нагрева, теплообмена в системе образец — печь, размеров навески и др.). Поэтому термография не является таким фундаментальным аналитическим методом, как, например, оптическая спектроскопия или рентгенография, и ее применение для количественного анализа требует создания макрокинетической теории, связывающей наблюдаемые эффекты с условиями проведения процесса.

Следующий этап развития этого направления характеризуется некоторыми успехами в области количественной термографии. Для определенных видов фазовых превращений (плавление, полиморфные переходы) были разработаны как эмпирические приемы (см., например [29]), так и абсолютная теория [30], позволяющие определять величину теплоты перехода по площади или амплитуде термического эффекта. Разработаны также системы интегрирования теплового потока через поверхность образца, при помощи которых можно определять теплоты практически любых видов превращений. Результаты термографического изуче-

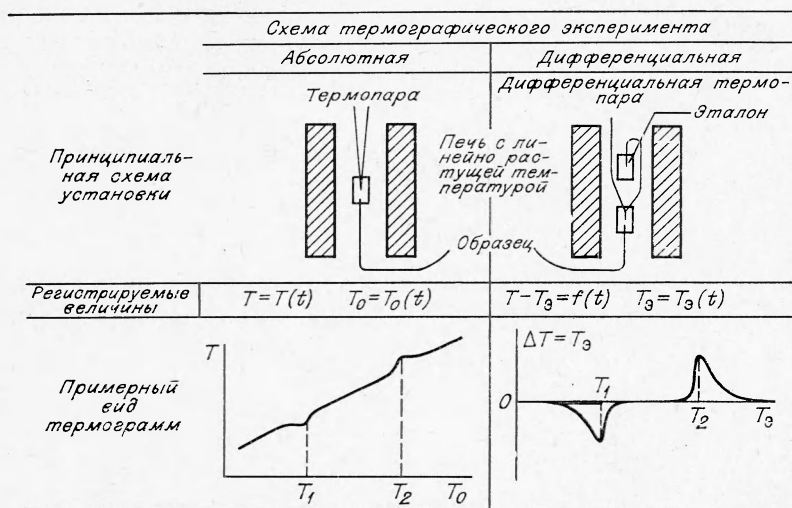


Рис. 6. Основные черты термографического эксперимента.

ния фазовых переходов легли в основу количественного термического анализа минералов и некоторых искусственных механических смесей.

Актуальной и очень популярной сейчас задачей термографических исследований является изучение кинетики химических реакций. Эту задачу уже нельзя отнести к разряду аналитических. Начало кинетического направления в термографии заложено в работах [31—34]. В последние годы появилось очень большое количество работ, в которых авторы используют термографический метод для получения кинетических данных. Однако общее состояние этих исследований нельзя признать удовлетворительным. Наиболее типичными недостатками, характерными для большинства работ, являются следующие.

1. При проведении экспериментов игнорируется необходимость знания условий теплообмена. Как следствие этого, не определяется и не учитывается при обработке данных величина коэффициента теплообмена между образцом и печью. Для описания процессов не применяются ни уравнение теплопроводности с источниками тепла в веществе, ни более упрощенное уравнение теплового баланса.

2. При расчете кинетических параметров используется не вся термическая кривая, а отдельные ее характеристики (например, абсцисса и ордината экстремальной точки на дифференциальной термической кривой); делаются определенные предположения о виде кинетического уравнения (обычно, рассматриваются реакции  $n$ -го порядка). Это очень похоже на ситуацию, которая имеет место в методах горения и взрыва. Поэтому многие замечания, сделанные выше, справедливы и здесь. Однако в термографии нет необходимости ограничиваться использованием отдельных характеристик, так как можно применять более общие приемы определения кинетического уравнения, рассмотренные в предыдущем разделе.

В настоящее время наметилась тенденция к сближению двух подходов — термографического и макрокинетического. Много сделал в этом направлении Г. О. Пилоян. В его монографии [35], посвященной теории термического анализа, очень много внимания уделено популяризации теории теплообмена и основ химической кинетики. Эта монография, несмотря на некоторые очевидные недостатки, сыграла несомненно прогрессивную роль в термографии. В работе [36] предложен простой экспресс-метод приближенного определения энергии активации из одного опыта, когда используется сам ход термической кривой, а не отдельные ее характеристики.

В работах [37, 38] разработаны термографические приемы и созданы установки, сочетающие в себе достоинства обоих рассмотренных выше направлений: осуществление четких, контролируемых, легко воспроизводимых условий теплообмена, использование общей схемы определения кинетического уравнения из термограмм (макрокинетическое направление); быстрота проведения опытов, широкий диапазон температур, слабая чувствительность экспериментальной процедуры к особенностям изучаемого вещества (термографическое направление).

В основу работ [37, 38] положена идея сильного разбавления реагирующего вещества инертным, широко используемая в химической кинетике. Как отмечалось в [37], применение сильного разбавления расширяет возможности термографического эксперимента, так как оно:

1) исключает тепловой взрыв вещества при нагреве (для сильноэкзотермических реакций)<sup>1</sup> и возникновение больших температурных перепадов (для сильноэндотермических реакций) и таким образом позволяет изучать процессы с большим тепловым эффектом при более

<sup>1</sup> О тепловом взрыве при линейном нагреве см. [39].

высоких, чем обычно, температурах (и использовать скорости нагрева, принятые в термографии);

2) исключает необходимость знания теплофизических свойств исследуемого вещества (условия нагрева определяются теплофизическими свойствами разбавителя);

3) снимает необходимость подбора эталонного вещества, что всегда представляет определенные трудности (в данном случае эталонным веществом служит вещество разбавителя), и благодаря этому делает дифференциальную схему термографического эксперимента более простой для количественных исследований по сравнению с абсолютной [20].

В работах [37, 38] предложено два способа разбавления (рис. 7): механическое (исследуемое вещество смешивается с порошком разбави-

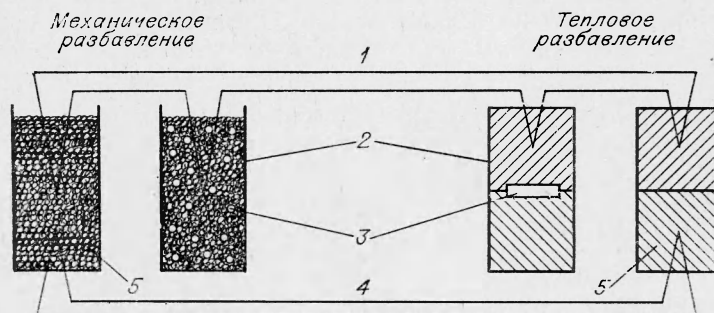


Рис. 7. Схемы разбавления реагирующего вещества инертным в термографии.

1 — дифференциальные термомпары; 2 — реакционные ячейки; 3 — реагирующее вещество; 4 — термомпары; 5 — эталонные ячейки.

теля и помещается в ампулу) и тепловое (исследуемое вещество в виде тонкого слоя зажимается между двумя блоками-разбавителями).

Первый способ удобен для исследования гомогенных твердых и жидких веществ, второй — для конденсированных смесей. В обоих случаях в качестве эталона используется вещество разбавителя, имеющего такие же форму и размеры, как и реакционная смесь. Типичная степень разбавления 1:100. Вещество-разбавитель не должно оказывать каталитического влияния и в случае теплового разбавления обладать высокой теплопроводностью (для того, чтобы температуры в блоке успевали выравниваться). Как показал некоторый опыт работы, выбор разбавителя трудностей не представляет.

Дифференциальную термограмму можно приблизительно (с точностью 1—2%) описать следующей системой уравнений [37]:

$$m_0 c_0 \Delta T = m \dot{q} - \alpha(T) S \Delta T,$$

$$\dot{q} = \varphi(T, q),$$

$$t=0, \Delta T=0, q=0.$$

Измеряя экспериментально  $\Delta T = \Delta T(w, t)$  и  $T_0 = T_0(w, t)$  и зная  $m_0, c_0, m$  и  $\alpha(i)S$ , можно найти  $\varphi(T, q)$  по схеме, которая обсуждалась выше.

Термографические методы [37, 38] применялись для исследования кинетики термического разложения пироксилина, дины, перхлората аммония, аммиачного хромата меди, полистирола, некоторых смесей перхлората аммония с полимерами [37, 38, 40, 41].

Иллюстрацией успешного использования методов, основанных на разбавлении, для количественного исследования кинетики химических

реакций является получение сложного кинетического уравнения высоко-температурного разложения перхлората аммония [38]:

$$\dot{q} = 5,28 \cdot 10^{11} e^{-\frac{32\,000}{RT}} (1 - 0,00417q - z + 0,02 \sqrt{z}),$$

где  $z$  определяется из трансцендентного уравнения

$$\sqrt{z} = 0,01 \ln(1 - 0,00417q - z) + 0,93.$$

Вид этого уравнения и значения входящих в него параметров находятся в соответствии с современными представлениями о механизме распада перхлората аммония при высоких температурах (см. работу [15] и цитированную в ней литературу).

Термографический метод, модифицированный с учетом требований макрокинетической теории, может стать эффективным способом исследования кинетики химических реакций различных классов.

### 5. Неизотермические методы термографического типа

В последнее время получили развитие новые методы, близкие по существу к термографии, но обладающие некоторыми преимуществами — это термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия. В обоих методах сохранен основной элемент термографии — печь с линейно растущей температурой. Однако системы регистрации процесса различны. В термогравиметрии производится непрерывное взвешивание образца. В дифференциальной сканирующей калориметрии схема измерения так же, как и в термографии, тепловая. В реакционную и эталонную ячейки введены электронагреватели, снабженные следящей системой. Процесс проводится так, чтобы разность температур между ячейками была равна нулю. Для этого включается и автоматически регулируется нагреватель либо в эталонной (экзотермическая реакция), либо в реакционной (эндотермическая реакция) ячейках. Скорость тепловыделения  $q$  равна электрической мощности.

Достоинство этих методов заключается в том, что схема измерения не связана с саморазогревом, т. е. тепловым эффектом процесса. Поэтому для определения скорости реакции не нужно знать условий теплообмена, и уравнение теплового баланса в расчетах не участвует. Благодаря этому можно создать условие, когда температура в реагирующем веществе будет меняться строго линейно и искажающего влияния самого процесса не будет. Такие режимы наиболее удобны для исследования, так как для них процедура определения кинетического уравнения значительно упрощается и имеет вид:

1) для термогравиметрического эксперимента из зависимостей  $m = m(\omega, T)$ , полученной из опытов, и  $\dot{m} = \omega \dot{m}' = \dot{m}(\omega, T)$ , полученной путем дифференцирования гравиметрических кривых, исключая  $\omega$ , получаем  $\dot{m} = \varphi(T, m)$ ;

2) для калориметрического эксперимента из зависимостей:  $\dot{q} = \dot{q}(\omega, T)$ , получаемой из опытов, и  $q = \frac{1}{\omega} \int_{T_n}^T \dot{q}(\omega, T) dT = q(\omega, T)$ , по-

лучаемой путем интегрирования калориметрических кривых, исключая  $\omega$ , получаем  $\dot{q} = \varphi(T, q)$ ,

Следует отметить, что для одностадийных процессов, к которым относится проводимый здесь анализ, вид кинетического уравнения, полученный из гравиметрического и калориметрического термографиче-

ского экспериментов, совпадает, если ввести в рассмотрение глубину превращения  $\eta$ . Величина  $\eta$  определяется выражением

$$\eta = \frac{q}{q_\infty} = \frac{m_n - m}{m_n - m_\infty},$$

тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$\dot{\eta} = \varphi(T, h).$$

В качестве примера сравнения термографических и термогравиметрических данных приведем результаты работы [38], в которой изучался распад перхлората аммония. На рис. 8 изображены зависимости  $\dot{\eta}(T)$  при  $\eta = \text{const}$ , полученные обоими методами. Как видно, имеет место хорошее совпадение результатов.

В некоторых работах (см., например, [42]) обработку экспериментальных данных проводят так. Кинетическое уравнение представляют в виде

$$\dot{\eta} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\eta).$$

Вид функции  $f(\eta)$  подбирают таким образом, чтобы результаты эксперимента спрямлялись в соответствии с уравнением

$$\ln \frac{\dot{\eta}_T}{f(\eta)} = \ln \frac{k_0}{\omega} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}.$$

Следует, однако, заметить, что благодаря сильной аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры сам факт спрямления слабо зависит от вида функции  $f(\eta)$  и таким способом можно достоверно установить лишь значения энергии активации. Поэтому более целесообразно использовать полные схемы получения кинетического уравнения, о которых говорилось выше.

Существуют различные варианты термографического метода, в которых проводятся комплексные измерения — кроме термической кривой записываются некоторые другие величины, характеризующие процесс (вес или длина образца, объем выделившихся газообразных продуктов, электропроводность вещества и др.). Иногда линейный нагрев вещества сочетается с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов реакции. Из приборов с комплексными измерениями наибольшей популярностью пользуется дериватограф системы Эрдеи, Ф. Паули-

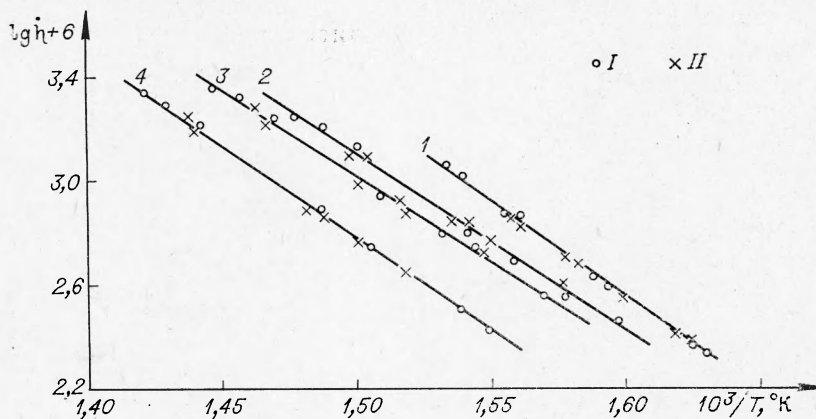


Рис. 8. Сравнение термографических и термогравиметрических данных распада перхлората аммония.

$\eta$  равно: 1 — 0,3, 2 — 0,5, 3 — 0,7, 4 — 0,9; I — термография; II — термогравиметрия.



ка и И. Паулика, в котором одновременно записываются  $T$ ,  $\Delta T$ ,  $m$  и  $\dot{m}$ .

Для исследования кинетики гетерогенных и гетерогенно-каталитических реакций в системах металл — газ начинают применяться электротермографические методы [43—47], в которых нить накаливания помещается в поток газообразных реагентов. Нить является одновременно катализатором или реагентом, источником высокой температуры, необходимой для реакции, термометром сопротивления. Скорость выделения тепла химической реакцией определяется на основе элементарного уравнения теплового баланса:

$$c\rho VT = S\dot{q} + P_{\text{эл}} - \alpha S(T - T_0).$$

Значения  $c$ ,  $\rho$ ,  $V$ ,  $S$ ,  $T$ ,  $\dot{T}$  относятся к нити.

Величина  $\alpha$  известна из исследований теплообмена между нитью и потоком и может быть функцией температуры. С помощью систем регулирования, разработанных Гальпериным и сотр. [48, 49], процесс можно проводить при различных законах выделения электрической мощности ( $P_{\text{эл}} = \text{const}$ ,  $\dot{P}_{\text{эл}} = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ,  $\dot{T} = \text{const}$ ). Способы нахождения кинетических уравнений и входящих в них параметров аналогичны изложенным выше. Электротермографические методы благодаря своей безынерционности дают возможность исследовать быстропротекающие процессы при высоких температурах, и их применение является особенно перспективным в случае высоких давлений газообразных реагентов.

## 6. Адиабатическое сжатие газа

Среди неизотермических методов исследования кинетики и механизма гомогенных газофазных реакций наибольшее распространение получают методы, в которых осуществляется адиабатическое сжатие газа. Нагрев вещества до высоких температур происходит объемно, путем совершения внешними силами работы над газом. Существует два типа экспериментальных установок: адиабатическая «пушка», в которой

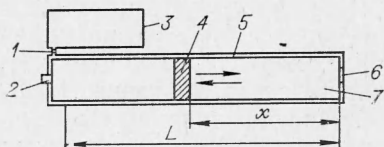


Рис. 9. Принципиальная схема адиабатической «пушки».

1 — клапан ресивера; 2 — выпускной клапан; 3 — ресивер со сжимающим газом; 4 — сжимающий поршень (положение в текущий момент); 5 — ствол адиабатической пушки; 6 — окно для наблюдений; 7 — газ.

сжатие осуществляется движущимся поршнем (дозвуковое сжатие) и ударная труба, в которой газ сжимается вследствие прохождения ударной волны (сверхзвуковое сжатие).

Конструкция адиабатической «пушки» предложена Ю. Н. Рябиным [50]. Принцип действия заключается в следующем (рис. 9). Газ из ресивера в момент  $t=0$  приводит в движение поршень, который сжимает исследуемый газ. В последнем повышаются давление и температура.

После того как сжатие заканчивается, поршень начинает двигаться в противоположную сторону; газ расширяется и охлаждается. Установка может работать в режимах одно- и многократного сжатия и расширения. В первом случае после акта сжатия срабатывает выпускной клапан, ресиверный газ выходит из установки, а исследуемая смесь увеличивает объем до своего первоначального значения, после чего процесс останавливается. Во втором случае ресиверный газ не выпускается из установки и поршень совершает колебательные движения вокруг положения равновесия. Максимальное сжатие и связанные с ним значения температуры и давления зависят от ряда параметров (начальных давлений ресиверного и сжимаемого газа, показателя Пуассона сжимаемого газа, массы поршня) и поддаются управлению.

Интересно отметить, что благодаря инерции поршня (при достаточно большой его массе) основное сжатие газа происходит при торможе-

нии, когда давление сжимаемого газа больше, чем сжимающего. Это позволяет производить сильное сжатие и получать высокие давления (до 10 000 кг/см<sup>2</sup>) и температуры (до 9000° С) при сравнительно небольших значениях давления газа в ресивере (100—150 кг/см<sup>2</sup>).

В работах Ю. Н. Рябинина с сотр. [51—55] адиабатическая «пушка» была применена для исследования как физических свойств высокоплотных сильно разогретых газов, так и механизма некоторых химических реакций при высоких температурах и давлениях. В последнем случае использовалась важная особенность установки — большие скорости охлаждения при расширении ( $\sim 10^7$  град/с), на три порядка превышающие скорости изменения температуры при естественном остывании горячих газов. Это позволило осуществлять закалку высокотемпературной газовой смеси и изучать по составу «закаленных» продуктов механизм сложных быстропротекающих реакций (последовательных, обратимых). Были получены интересные результаты по механизму синтеза окиси азота, синильной кислоты, ацетилена [52—55].

В работе [56] проведено изящное экспериментальное доказательство того, что процесс сжатия и расширения инертных газов в адиабатической «пушке» строго описывается уравнением Пуассона. На основании этого авторы сформулировали количественный подход к изучению химических реакций методом адиабатического сжатия, который заключается в следующем.

Реагирующий газ разбавляется инертным так сильно, чтобы химическая реакция не влияла на процесс сжатия ( $\sim 100 \div 1000$ -кратное разбавление). Тогда давление и температура газа в любой момент времени могут быть определены из выражений

$$p = p_n \left(\frac{L}{x}\right)^\nu; \quad T = T_n \left(\frac{L}{x}\right)^{\nu-1}, \quad (6.1)$$

где координата поршня ( $x$ ) находится из уравнения движения:

$$m_n \ddot{x} + b \dot{x} = S_n [p(x) - p_1(x)]. \quad (6.2)$$

Координата, характеризующая положение поршня, отсчитывается от глухого торца «пушки», так что при  $t=0$   $x=L$ .

В опытах измеряется химический состав продуктов после закалки. Зная зависимость состава продуктов от условий эксперимента, а также значения давления и температуры в любой момент времени и делая определенные предположения о законах превращения вещества, можно получить информацию о скоростях химических реакций.

В работах [57—60] применение метода адиабатического сжатия и расширения к исследованию кинетики химических реакций получило дальнейшее развитие. В [58] проведено математическое описание реакции образования ацетилена из метана при адиабатическом сжатии. На ЭВМ была решена система уравнений химической кинетики (в соответствии с определенными предположениями о механизме реакции) и движения поршня с учетом законов изменения давления и температуры. Рассчитывался химический состав продуктов реакции после охлаждения. Получены результаты, находящиеся в хорошем качественном согласии с экспериментом. В работе [60], посвященной адиабатическому сжатию ацетилена, сообщается, что изучен механизм процесса и количественно описана стадия образования винилацетилена (определен порядок реакции по ацетилену, найдено выражение для константы скорости реакции на начальной стадии процесса).

Следует, однако, отметить, что адиабатическая «пушка» еще не является эффективным методом кинетического исследования газов. Основной недостаток — скудность кинетической информации. Измеряется только состав продуктов после опыта. Никаких наблюдений за ходом

реакции не проводится. Отсюда сложность и неоднозначность обработки экспериментальных данных.

В то же время создается впечатление, что метод адиабатической «пушки» может быть усовершенствован и доведен до уровня современных неизотермических методов (таких, как, например, термография). Для этого необходимо следующее:

1) нужно отказаться от очень сильного разбавления реагирующего вещества инертным. Химическая реакция должна влиять на процесс сжатия. Отклонение параметров исследуемого газа от значений, определяемых адиабатой Пуассона, содержит в себе информацию о протекающей реакции, которая может быть использована;

2) нужно усовершенствовать измерительную систему адиабатической «пушки» и определять экспериментально либо закон движения поршня  $x=x(t)$ , либо давления ресиверного и исследуемого газа  $p_1(t)$  и  $p(t)$ . При современном уровне измерительной техники это не должно встретить принципиальных трудностей. Зависимость  $x=x(t)$  на существующих установках не измеряется. Регистрация  $p_1(t)$  и  $p(t)$  проводилась и описана в [50, 51]. Однако нет ясности, удовлетворительна ли точность измерений этих величин (особенно  $p$ ) для кинетических исследований.

Если оба приведенных требования выполнены, то можно найти различные способы расчета скорости реакции. Рассмотрим один из них на примере брутто-одностадийной реакции в стехиометрической смеси. Представим систему уравнений, описывающую процесс, в виде:

уравнение энергии

$$m_r [\sigma(1-\eta)c_{исх} + \sigma\eta c_{прод} + (1-\sigma)c_{ин}] \dot{T} = Q_v m_r \sigma \dot{\eta} - S p \dot{x}, \quad (6.3)$$

уравнение состояния

$$S p x = m_r R T \left[ \frac{\sigma(1-\eta)}{\mu_{исх}} + \frac{\sigma\eta}{\mu_{прод}} + \frac{1-\sigma}{\mu_{ин}} \right], \quad (6.4)$$

уравнение движения поршня

$$m_n \ddot{x} + b \dot{x} = S(p - p_1), \quad (6.5)$$

уравнение кинетики

$$\dot{\eta} = \varphi(p, T, \eta, a_i), \quad (6.6)$$

начальные условия

$$t = 0, x = L, \dot{x} = 0, \eta = 0, T = T_n;$$

$$p_1 \approx \begin{cases} \frac{p_0}{\left[1 + \frac{SL}{V_0} \left(1 - \frac{x}{L}\right)\right]^{\nu_1}}, & 0 < t < t_* \\ p_{атм}, & t > t_* \end{cases} \quad (6.7)$$

Система (6.3)—(6.7) представляет собой нелинейные обыкновенные уравнения с четырьмя переменными  $T$ ,  $p$ ,  $x$ ,  $\eta$  и их производными по времени может быть решена методами вычислительной математики на ЭВМ. Постановка прямой и обратной задачи приведена в табл. 4. Очевидно, что при  $\sigma \rightarrow 0$  уравнения (6.3)—(6.5) переходят в (6.1), (6.2). Система (6.3)—(6.7) отражает влияние химической реакции на процесс сжатия. Это влияние может проявляться двояко: через тепловыделение (наличие члена  $Q_v m_r \sigma \dot{\eta}$  в уравнении (6.3)) и через изменение состава газа (квадратные скобки в уравнениях (6.3) и (6.4)). Результаты каче-

Прямая и обратная задачи в теории метода адиабатической «пушки»

Параметры				Задача			
установки	реси-верного газа	реагирующего газа	режима работы	прямая		обратная	
				задано	найти	задано	найти
$L, S, V_0$	$\gamma_1$	$c_{исх}$	$m_{п}, b$	$\Phi$ (вид функции)	$x = x(t)$	$x = x(t)$	$\Phi$ (вид функции)
$T_{н}, P_{атм}$		$\mu_{исх}$	$m_{г}, \sigma, c_{ин}$	$\alpha_i, c_{прод}$	$T = T(t)$	или $p = p(t)$	$\alpha_i, c_{прод}$
			$\mu_{ин}, \rho_0, t_*$	$\mu_{прод}$	$p = p(t)$	$p = p_1(t)$	$\mu_{прод}$

ственного анализа возможных режимов процесса изображены на диаграмме  $Q_v - \sigma$  (рис. 10). Как следует из диаграмм, существует 4 области:

I — (малые  $\sigma$ ) химическая реакция совсем не влияет на сжатие («мертвое» разбавление); процесс описывается адиабатой Пуассона;

II — (большие  $Q_v$ , средние  $\sigma$ ) тепловыделение от химической реакции существенно, а изменение состава газа не влияет на процесс;

III — (малые  $Q_v$ , большие  $\sigma$ ) реакционное тепловыделение пренебрежимо мало, а изменение состава газа оказывает воздействие на сжатие;

IV — (большие  $\sigma$ , не очень малые  $Q_v$ ) как тепловыделение, так и изменение состава газа имеют существенное значение для процесса сжатия.

Границы между этими областями условны и могут быть рассчитаны из системы (6.3) — (6.7), если задаться определенной степенью точности, характеризующей влияние того или иного фактора. Оценим положение границ, не решая уравнений (6.3) — (6.7).

Как видно из (6.3) и (6.4), изменение состава газа не влияет на процесс, когда выполняются следующие сильные неравенства:

$$(1 - \sigma) c_{ин} \gg \sigma c_{max}; \quad \frac{1 - \sigma}{\mu_{ин}} \gg \frac{\sigma}{\mu_{min}}$$

Учитывая, что  $c_{ин} = \frac{R}{2} \frac{i}{\mu_{ин}}$ ,  $c_{max} \approx \frac{R}{2} \frac{\bar{i}}{\mu_{min}}$ , а  $0,5 < \frac{\bar{i}}{i} < 2$  вместо двух неравенств можно записать одно

$$\frac{1 - \sigma}{\mu_{ин}} \gg \frac{2\sigma}{\mu_{min}},$$

$$\sigma_2 = \left( \frac{2\mu_{ин}}{\varepsilon_2 \mu_{min}} + 1 \right)^{-1}.$$

Для оценки  $\sigma_1$  сопоставим наибольший химический разогрев и наибольшую температуру при сжатии исходной смеси (в предположении, что реакция не идет)  $T_{m:\varepsilon_1} = \frac{\Delta T_m}{T_m}$ , где

$$\Delta T_m = \frac{\sigma_1 Q_v}{[\sigma_1 c_{прод} + (1 - \sigma_1) c_{ин}]},$$

$$T_m = T_{н} \left( \frac{L}{x_{min}} \right)^{\gamma - 1}.$$

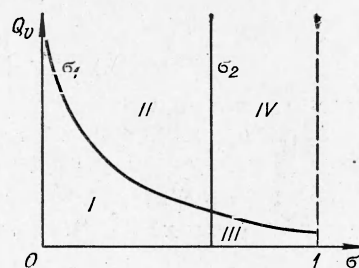


Рис. 10. Режимы протекания реакции в адиабатической «пушке».

Величины  $x_{\min}$  и  $\gamma_2$  зависят от  $\sigma$ , что затрудняет расчет  $\sigma_1$  в общем случае. Однако при  $\sigma_1 < \sigma_2$  этой зависимостью можно пренебречь. Тогда

$$\sigma_1 = \left( 1 + \frac{Q_v x_{\min}^{\gamma-1}}{\varepsilon_1 c_{\text{ин}} T^{\gamma-1}} \right)^{-1}.$$

$\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  зависят от точности измерений в опытах.

Наибольший интерес с точки зрения неизотермической кинетики представляет область II ( $\sigma_1 < \sigma < \sigma_2$ ), где химическая реакция проявляет себя только через тепловыделение, и это позволяет, с одной стороны, сильно упростить задачу кинетического исследования, а с другой — сделать ее более общей.

Система уравнений для этой области может быть записана в виде

$$m_r (1 - \sigma) c_{\text{ин}} \dot{T} = m_r \sigma \cdot \dot{q} - S p \dot{x}, \quad (6.8)$$

$$S p x = \frac{m_r (1 - \sigma)}{v_{\text{ин}}} R T, \quad (6.9)$$

$$m_{\text{п}} \ddot{x} + b \dot{x} = S (p - p_1). \quad (6.5)$$

Рассмотрим два способа изучения кинетики химической реакции.

а) Пусть в эксперименте изменяются давления исследуемого и резервного газа  $p = p(t)$  и  $p_1 = p_1(t)$ . Тогда, подставляя эти зависимости в (6.5) и интегрируя при начальных условиях  $t=0$ ,  $x=L$ ,  $\dot{x}=0$ , получаем  $x = x(t)$  и  $\dot{x} = \dot{x}(t)$ . Нетрудно показать, что

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= S_{\text{п}} \int_0^t [p(y) - p_1(y)] dy - \frac{b S_{\text{п}}}{m_{\text{п}}} e^{-\frac{b}{m_{\text{п}}} t} \int_0^t e^{\frac{b}{m_{\text{п}}} z} \left\{ \int_0^z [p(y) - \right. \\ &\quad \left. - p_1(y)] dy \right\} dz, \\ x(t) &= L + \frac{S_{\text{п}}}{m_{\text{п}}} e^{-\frac{b}{m_{\text{п}}} t} \int_0^t e^{\frac{b}{m_{\text{п}}} z} \left\{ \int_0^z [p(y) - p_1(y)] dy \right\} dz. \end{aligned}$$

Обычно величина критерия, характеризующего роль силы трения, мала ( $b \sqrt{L/S_{\text{п}} m_{\text{п}} p_0} \ll 1$ ), и в уравнении (6.5) можно положить  $b=0$ . Тогда выражения для  $x(t)$  и  $\dot{x}(t)$  сильно упрощаются. Подставляя  $p=p(t)$  и полученное значение  $x=x(t)$  в (6.9), находим  $T=T(t)$ . Далее, дифференцируя, получаем  $\dot{T}=\dot{T}(t)$  и из уравнения (6.8)  $\dot{q}=\dot{q}(t)$ .

б) Пусть в эксперименте измеряется закон движения поршня  $x=x(t)$  или  $\dot{x}=\dot{x}(t)$ . Тогда, используя (6.5) и известную зависимость  $p_1=p_1(t)$ , можно получить  $p=p(t)$ . Далее процедура нахождения  $\dot{q}=\dot{q}(t)$  аналогична.

Можно предложить и другие способы — например, основанные на измерении только  $p_1=p_1(t)$ . Таким образом, в результате использования различных неизотермических приемов кинетическая информация представляется в виде

$$\begin{aligned} \dot{q} &= \dot{q}(t, \beta_i), & T &= T(t, \beta_i), \\ q &= q(t, \beta_i), & p &= p(t, \beta_i). \end{aligned} \quad (6.10)$$

Дальнейшая расшифровка этих зависимостей является чисто кинетической задачей. Наиболее простой способ — подбор различных кинетических уравнений. Важно отметить, что процедура получения выражений (6.10) не зависит от механизма реакции и справедлива для любых реакций, в том числе и для стадийных.

Как следует из выражений для  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , в области II выгодно изучать реакции с большим тепловым эффектом, используя при этом инертные разбавители с малым молекулярным весом (например, гелий). Область III также может быть использована для кинетических исследований. Система уравнений приобретает следующий вид:

$$m_T [\sigma (1 - \eta) c_{исх} + \sigma \eta c_{прод} + (1 - \sigma) c_{ин}] \dot{T} = - S p \dot{x},$$

$$S p \dot{x} = m R T \left[ \frac{\sigma (1 - \eta)}{\bar{\mu}_{исх}} + \frac{\sigma \eta}{\bar{\mu}_{прод}} + \frac{1 - \sigma}{\bar{\mu}_{ин}} \right],$$

$$m_n \ddot{x} + b \dot{x} = S (p - p_1).$$

Представляют интерес три частных случая, для которых решение задачи упрощается:

- 1) постоянство числа молей при реакции

$$\bar{\mu}_{исх} = \bar{\mu}_{прод};$$

- 2) равенство удельных теплоемкостей исходных веществ и продуктов реакции

$$c_{исх} = c_{прод};$$

- 3) равенство числа степеней свободы молекул исходных веществ, продуктов реакции и инертного разбавителя

$$\bar{i}_{исх} = \bar{i}_{прод} = \bar{i}_{ин}.$$

В последнем случае

$$[\sigma (1 - \eta) c_{исх} + \sigma \eta c_{прод} + (1 - \sigma) c_{ин}] = \frac{iR}{2} \left[ \frac{\sigma (1 - \eta)}{\bar{\mu}_{исх}} + \frac{\sigma \eta}{\bar{\mu}_{прод}} + \frac{1 - \sigma}{\bar{\mu}_{ин}} \right].$$

Метод адиабатического сжатия и расширения Рябинина обладает рядом достоинств, таких как возможность одновременного получения высоких давлений и температур, большие скорости нагрева, эффективная закалка продуктов реакции, и поэтому развитие теории метода применительно к кинетическим исследованиям представляет большой интерес.

Недавно [61] был предложен другой вариант метода поршневого адиабатического сжатия — форкамерная установка с истечением сжатого газа через сопло. Схема обработки экспериментальных результатов здесь должна отличаться от описанной выше.

Второй метод адиабатического сжатия — ударная труба — в настоящее время получил очень широкое распространение в химической кинетике благодаря простоте условий, в которых протекает реакция. В нереагирующей среде за фронтом ударной волны движется участок, на котором давление и температура постоянны. Используя «мертвое» разбавление изучаемых смесей инертными, при котором химическая реакция на параметры ударной волны не влияет, и проводя спектральные измерения концентраций тех или иных продуктов, получают кинетическую информацию при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , правда, в течение ограниченного интервала времени ( $0 < t < t_0$ ). Благодаря такой постановке эксперимента ударную трубу следует отнести к категории изотермических кинетических методов<sup>1</sup>. О методе ударной трубы — см. работы [62, 63] и цитированную в них литературу.

Оба метода адиабатического сжатия имеют свои достоинства. Метод ударной трубы обладает большими возможностями исследования элементарных высокотемпературных процессов в газовой фазе. Метод адиа-

<sup>1</sup> Неизотермические режимы реализуются лишь в тех экспериментах, в которых изучается воспламенение неразбавленных смесей.

батической «пушки» может дать богатую информацию о брутто-реакциях при очень высоких концентрациях реагентов. В. Н. Кондратьев [64] считает, что адиабатическая «пушка» не уступает ударной трубе и по возможностям исследования элементарных реакций.

## 7. О классификации неизотермических методов

Рассмотрим некоторые вопросы классификации неизотермических методов, наиболее характерные черты которых приведены в табл. 5.

Поскольку в большинстве случаев кинетика химической реакции изучается при повышенных температурах, весьма существенен механизм нагрева вещества. С этой точки зрения все методы можно разделить на две группы:

- 1) методы с поверхностным нагревом (вещество нагревается от внешнего источника тепла путем теплопередачи через поверхность);
- 2) методы с объемным нагревом (вещество нагревается благодаря объемной диссипации энергии нетеплового происхождения — электрической, механической, химической).

С механизмом нагрева тесно связаны характерные времена реакций, доступные для исследования. Очевидно, что, чем выше скорость нагрева, тем более быстрые реакции можно изучать. В этом отношении методы с поверхностным и объемным нагревом обладают разными возможностями. При подводе тепла через поверхность скорость нагрева ограничена процессами теплопередачи, зависящей от размеров (величины  $S/V$ ) и теплофизических свойств вещества, и в реальных условиях не может быть очень большой. В методах с поверхностным нагревом наименьшие характерные времена реакции ( $\sim 10^{-2}$  с) наблюдаются при зажигании и линейном пиролизе, т. е. когда реакция протекает не во всем объеме вещества, а в узкой приповерхностной зоне. Возможности методов термографического типа, по-видимому, ограничены минутными и секундными процессами. В методах с объемным тепловыделением нагрев вещества в большинстве случаев не связан с теплопередачей и может быть осуществлен очень быстро, так что реакции длительностью  $10^{-5} \div 10^{-3}$  с доступны для исследования. Объемный нагрев вещества в термографии и родственных ей методах не производится, хотя представляется перспективным использование высокочастотного нагрева и инертных разбавителей, хорошо поглощающих электромагнитное излучение.

Объем кинетической информации, получаемой из опытов, зависит от системы регистрации процесса. По этому признаку все неизотермические методы можно разделить на две группы:

- 1) непрерывная регистрация (измеряются во времени те или иные величины, характеризующие химическую реакцию);
- 2) дискретная регистрация (измеряются отдельные характеристики процесса в целом).

Методы первой группы дают наиболее подробные сведения о кинетике химических реакций и позволяют получать достоверно вид кинетического уравнения, а второй — отрывочную информацию, которой в общем случае оказывается недостаточно для однозначного описания кинетики химической реакции, хотя иногда и удается получать решения в замкнутом виде.

Способы обработки экспериментальных данных для методов обеих групп различны. В первой используются дифференциальные уравнения, и для получения кинетических данных необходимо дифференцирование и интегрирование во времени регистрируемой величины. В методах второй группы применяются, как правило, алгебраические выражения (формулы), связывающие используемые характеристики с параметрами процесса.

Сводка основных отличительных особенностей неизотермических методов

Неизотермические методы	Способ нагрева	Система регистрации	Тип изучаемых систем	Характерные времена реакции	Тип аппаратуры	Некоторые литературные источники	
Термография	Поверхностный (от внешнего источника тепла)	$\Delta T, \tau$	Конденсированные вещества, гетерогенные системы, газы	$10^3 - 10^5$	Простые лабораторные устройства с приборами промышленного изготовления	[65], [20], [24], [35], [66], [37], [38]	
			Конденсированные системы, выделяющие или поглощающие газ	$10 - 10^3$	Установка промышленного изготовления	[67], [68], [42]	
Термограмметрия	Объемный (диссипация электрической энергии)	Непрерывная по	Конденсированные вещества, гетерогенные системы			[69] - [71]	
Сканирующая калориметрия			Гетерогенные системы металл-газ	$10^{-3} - 10$	Простые лабораторные устройства со специальными приборами	[43] - [47]	
Поршневое адiabатическое сжатие	Объемный (работа внешних сил)	По отдельным характеристикам	Газы	$10^{-3} - 10^{-2}$	Специальные установки	[50], [56], [58], [61]	
			Тепловой взрыв, зажатие	Конденсированные вещества, гетерогенные системы, газы	$10^{-2} - 10^1$	Простые лабораторные устройства с приборами промышленного изготовления	[11], [7], [9], [72], [12], [73]
			Распространение пламени	Газифицирующиеся конденсированные вещества	$10^{-2} - 10^6$		[13], [19]
Линейный пирролиз	Поверхностный						



Важной задачей развития неизотермических методов является эффективное применение системы непрерывной регистрации к методам второй группы. В некоторых случаях такая регистрация имеется (например, измерение температуры поверхности при зажигании, измерения профилей температуры и концентраций при горении) и необходимо проведение тщательного теоретического анализа с тем, чтобы узнать, как правильно использовать результаты измерений. В некоторых методах (например, при сжатии газа в адиабатической «пушке») системы непрерывной регистрации нужно организовать.

Рассмотрим теперь вопрос о возможностях неизотермических методов для исследования систем разных классов. При этом заметим, что, чем меньше требований предъявляется к системе, чем проще и менее разнообразна теория метода, тем универсальнее и более распространен метод. С этой точки зрения наиболее «неприхотливым» является термографический метод. Единственное требование — химическая реакция должна сопровождаться выделением или поглощением тепла — практически всегда выполняется. Применение разбавления реагирующего вещества инертным сделало схему обработки экспериментальных данных одинаковой для всех систем. Метод обладает возможностями широкого применения при исследовании различных процессов в конденсированных системах — безгазовых, газифицирующихся и поглощающих газ, экзотермических и эндотермических, низко- и высокотемпературных, независимо от химической природы протекающих реакций. После некоторых доработок термографический метод может эффективно использоваться и для исследования газозажигательных реакций.

Методы горения и взрыва так же, как и термография, применимы и к конденсированным системам, и к газам. Однако класс изучаемых процессов значительно уже — только сильно экзотермические реакции. Кроме этого, теория методов горения и взрыва очень сложна и разнообразна и для многих типов процессов еще не разработана в удовлетворительной форме. Поэтому, как уже отмечалось, методы горения и взрыва сильно ограничены в своих возможностях, и их использование каждый раз требует глубокого понимания процесса.

Класс систем, изучаемых другими методами (термогравиметрия, электротермография, линейный пиролиз и пр.), также узок, хотя следует подчеркнуть, что методами адиабатического сжатия могут быть исследованы практически любые газозажигательные реакции.

Аппаратурное оформление существующих вариантов неизотермических методов различно. Наиболее простыми в этом отношении являются методы статической термографии, линейного пиролиза, горения и взрыва. Они могут быть организованы в любой физико-химической лаборатории при наличии некоторых приборов промышленного изготовления (самописцы ЭПП-09, фотоумножители, фоторегистры и др.). Аппаратура, используемая в методах горения и взрыва, широко распространена и не отличается от той, которую применяют для исследования механизма процессов теплового взрыва, зажигания и распространения пламени (бомбы постоянного давления, перепускные установки, установки для зажигания конденсированных систем и др.).

В методах с непрерывным нагревом (термография, термогравиметрия, сканирующая калориметрия) используется устройство, обеспечивающее постоянство скорости нагрева. Есть много работ, посвященных разным способам создания линейного нагрева. В последнее время появились установки промышленного изготовления — дериватографы, сканирующие калориметры. Термографа, удовлетворяющего требованиям неизотермической кинетики, нет. Пирометр Курнакова, широко используемый для качественного физико-химического анализа, не соответствует уровню развития и возможностям современной термографии.

Электротермографические методы очень просты, но требуют специального устройства, задающего различные режимы нагрева проволоки. Это устройство пока еще не вошло в лабораторную практику.

Наиболее сложным из неизотермических методов — это адиабатическая «пушка». Само ее создание является техническим достижением. Однако сейчас эти установки имеются в ряде лабораторий, и основная задача заключается в том, чтобы научиться извлекать из сложных экспериментов более полные кинетические данные.

## 8. Неизотермические методы и стадийные реакции

Перед теорией методов неизотермической кинетики стоит ряд нерешенных проблем. Рассмотрим наиболее важную из них: возможность изучения неизотермическими методами стадийных процессов.

Практически все химические реакции протекают сложно, через ряд последовательных и параллельных стадий, образуя промежуточные продукты. В этом смысле все они стадийны. Для полного описания механизма химической реакции используют систему дифференциальных кинетических уравнений с элементарными константами. Однако поскольку эти константы сильно зависят от энергии активации элементарного акта, а последние могут существенно различаться по величине, то реально скорости элементарных реакций сильно отличаются друг от друга и общая скорость процесса (скорость образования конечного продукта) определяется одной или двумя (изредка тремя) стадиями.

Если определяющей является одна реакция, то говорят о лимитирующей стадии, описывают процесс одним кинетическим уравнением и вводят в рассмотрение глубину превращения как величину, характеризующую протекание реакции во времени. Если общая скорость процесса зависит от двух реакций, то процесс будем называть двухстадийным и т. д. В общем случае стадийность будем определять по числу кинетических уравнений, которыми описывается брутто-реакция. Поскольку элементарные константы обладают разной чувствительностью к температуре и давлению, то, изменяя условия эксперимента, можно влиять на соотношение между скоростями элементарных реакций и наблюдать переход от одной лимитирующей стадии к другой, от одностадийного процесса к двухстадийному<sup>1</sup> (и наоборот). Поэтому не следует ограничиваться рассмотрением одностадийных реакций. Во избежание ошибок при экстраполяциях и для расширения возможностей неизотермических методов необходим анализ более общей стадийной картины.

В литературе есть примеры применения неизотермических методов к изучению стадийных реакций. В работах [74, 75] использовали метод воспламенения газовых смесей для определения элементарных констант некоторых реакций. Применяя формулы, связывающие величину адиабатического периода индукции воспламенения  $t_{ад}$  с элементарными константами в рамках определенным образом записанного механизма реакции, и полагая все элементарные константы, кроме одной, известными, авторы по экспериментальным значениям  $t_{ад}$  определяли выражение для неизвестной константы. Однако такой метод не «улавливает» стадийность из опытов, а предполагает ее заданной, требует глубокого количественного знания механизма реакции и может служить лишь для уточнения или дополнения уже известных кинетических данных.

В работе [41] сделана попытка непосредственного определения кинетических параметров двухстадийной реакции из термографических данных на примере высокотемпературного распада дины. Необходимость

<sup>1</sup> Трехстадийные процессы встречаются значительно реже и здесь не рассматриваются.

рассмотрения стадийной схемы вытекала из вида термограмм. Авторы решали обратную задачу применительно к системе уравнений теплового баланса и кинетики для определенным образом выбранной стадийной схемы брутто-реакции. Кинетические параметры находили методом подбора. На ЭВМ определяли средне-квадратичное отклонение расчетных термограмм от экспериментальных  $\varepsilon$  и искали минимум этой величины. По  $\varepsilon_{\min}$  судили о правильности выбранной схемы (для этого  $\varepsilon_{\min}$  не должно превышать 10—15%), а по положению находили кинетические параметры всех рассматриваемых реакций. Метод представляется перспективным; однако он также, как и предыдущий, требует определенных предположений о виде стадийной схемы, и изучение каждой системы представляет собой самостоятельную сложную задачу.

Рассмотрим один из возможных вариантов более общего подхода к изучению стадийных процессов методами неизотермической кинетики на примере двухстадийной реакции. Система кинетических уравнений для этого случая может быть представлена в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} \dot{\eta}_1 &= \varphi_1(T, \eta_1, \eta_2), \\ \dot{\eta}_2 &= \varphi_2(T, \eta_1, \eta_2). \end{aligned} \quad (8.1)$$

Зная  $\eta_1$  и  $\eta_2$ , можно из решения системы (8.1) рассчитать протекание двухстадийной реакции во времени как в изотермических, так и в неизотермических условиях. Задача же кинетического исследования заключается в нахождении вида функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ .

Однако система (8.1) неудобна для использования в неизотермическом эксперименте, так как он основан на методах формальной кинетики и в неизотермических опытах измеряются не  $\eta_1$  и  $\eta_2$  в отдельности, а суммарная величина  $C$ , характеризующая протекание реакции в целом:

$$C = C_1\eta_1 + C_2\eta_2. \quad (8.2)$$

Коэффициенты  $C_1$  и  $C_2$  являются параметрами стадийного процесса. Смысл величин  $C$ ,  $C_1$  и  $C_2$  зависит от типа проводимого эксперимента (табл. 6).

Таблица 6  
Расшифровка некоторых параметров стадийных реакций

Тип эксперимента	Калориметрический (термографический)	Гравиметрический	Барометрический	Волюмометрический
Смысл величины $C$	Количество выделенного тепла $q$	Изменение веса $\Delta m$	Изменение давления, относенное к нормальной температуре $\Delta p$	Объем выделившихся газов, отнесенный к нормальным условиям $v$
Стадийные коэффициенты $C_1 = f_1(\eta_1, \eta_2)$ при $\eta_1 = 1, \eta_2 = 0$ , $C_2 = f_2(\eta_1, \eta_2)$ при $\eta_1 = 0, \eta_2 = 1$	$Q_{1,2}$	$\Delta M_{1,2}$	$\Delta p_{1,2}$	$V_{1,2}$
Конечное состояние для двух видов стадийности	Последовательные стадии $A \rightarrow B \rightarrow C$	$0 \leq \eta_{1,2} \leq 1 \quad C_\infty = C_1 + C_2$		
$(t \rightarrow \infty)$	Параллельные стадии $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$	$0 \leq \eta_1 \leq \eta_{1\infty}$ $0 \leq \eta_2 \leq \eta_{2\infty}$	$\eta_1 + \eta_2 = 1$	$C_\infty = C_1\eta_{1\infty} + C_2\eta_{2\infty}$

Выведем кинетическое уравнение двухстадийного процесса относительно измеряемой величины  $C$ . Для этого необходимо исключить из рассмотрения  $\eta_1$  и  $\eta_2$ . Выражение для скорости реакции имеет вид

$$\dot{C} = C_1 \dot{\eta}_1 + C_2 \dot{\eta}_2 = C_1 \varphi_1(T, \eta_1, \eta_2) + C_2 \varphi_2(T, \eta_1, \eta_2). \quad (8.3)$$

Выражений (8.2) и (8.3) недостаточно для решения задачи, так как для исключения двух величин необходимо три уравнения. Третье уравнение получим, дифференцируя (8.3):

$$\begin{aligned} \ddot{C} &= C_1 (\varphi'_{1T} \dot{T} + \varphi'_{1\eta_1} \dot{\eta}_1 + \varphi'_{1\eta_2} \dot{\eta}_2) + C_2 (\varphi'_{2T} \dot{T} + \varphi'_{2\eta_1} \dot{\eta}_1 + \varphi'_{2\eta_2} \dot{\eta}_2), \\ \ddot{C} &= F_1(T, \eta_1, \eta_2) + \Psi_1(T, \eta_1, \eta_2) \dot{T}. \end{aligned} \quad (8.4)$$

Находя  $\eta_1$  и  $\eta_2$  из (8.2) и (8.3) и подставляя в (8.4), получаем искомое кинетическое уравнение.

$$\frac{\ddot{C}}{F(T, C, \dot{C})} - \frac{\dot{T}}{\Psi(T, C, \dot{C})} = 1 \quad (8.5)$$

с начальными условиями  $t=0$ ,  $C=0$ ,  $\dot{C} = \dot{C}_0$ . Зная вид функций  $F$  и  $\Psi$  и закон изменения температуры  $T = T(t)$ , можно найти  $C = C(t)$ , т. е. определить протекание двухстадийной реакции во времени.

Отметим особенности уравнения (8.5):

1) это уравнение относительно  $C$  второго порядка. Отсюда следует, что скорость реакции не определяется однозначно величинами  $C$  и  $T$ , как в случае одностадийного процесса, а зависит еще от ускорения  $\ddot{C}$ . Иными словами, скорость реакции зависит от того, как подошла реакция к состоянию  $C$ , т. е. от предыстории процесса. Одностадийная реакция также может быть представлена в виде (8.5), однако в этом случае кинетическое уравнение должно иметь первый интеграл;

2) в уравнение (8.5) входит производная температуры во времени. Это означает, что конкретный вид кинетического уравнения в отличие от случая одностадийной реакции зависит от скорости нагрева. Величина  $\dot{T}$  может быть либо задана в явной форме, либо определяется дополнительным соотношением (например, уравнением теплового баланса). В изотермическом случае  $\dot{T} = 0$  и кинетическое уравнение имеет вид

$$\ddot{C} = F(T, C, \dot{C}).$$

Для  $n$ -стадийной реакции, очевидно, кинетическое уравнение будет содержать высшие производные  $\frac{d^{(i)}C}{dt}$  и  $\frac{d^{(i-1)}T}{dt}$ , где  $i=1, 2, \dots, n$ .

Для описания двухстадийного процесса, как следует из (8.5), необходимо знание функций  $F$  и  $\Psi$ , в установлении вида которых и состоит задача неизотермической кинетики. Подчеркнем, что изотермические методы неудобны для изучения стадийных процессов. Во-первых, они позволяют определить только вид  $F$ , что дает ограниченную информацию о стадийности, недостаточную для расчетов различных режимов протекания реакции. Во-вторых, они не позволяют формально-кинетическими приемами установить (доказать) наличие стадийности. Действительно, в изотермических условиях имеем  $T = T_0$ ,  $\dot{C} = \dot{C}(T_0, t)$ ,  $C = C(T_0, t)$ , откуда, исключая  $T_0$  и  $t$ , неизбежно получаем  $\dot{C} = \varphi(T, C)$ .

Таким образом, изотермический эксперимент принципиально всегда может быть описан одностадийными кинетическими формулами. Это связано с тем, что в изотермических условиях имеется всего один параметр, определяющий режим нагрева ( $T_0$ ). Как следствие этого, невозможно получить два разных состояния с одинаковыми  $C$  и  $T$ , т. е. нельзя управлять предысторией данного состояния.

Аналогичная ситуация имеет место и в экспериментах с линейным нагревом:

$$\left. \begin{aligned} T &= T_n + \omega t \\ \dot{C} &= \dot{C}(\omega, t) \\ C &= C(\omega, t) \end{aligned} \right\} \rightarrow \dot{C} = \varphi(T, C)$$

Здесь  $T_n$  (обычно эта комнатная температура) не является параметром системы и на протекание реакции не влияет.

Обобщая изложенное, можно заключить, что однопараметрический нагрев, т. е. нагрев, режим которого определяется одним параметром, при любых законах нагрева не позволяет установить стадийность реакции; при этом результаты эксперимента всегда могут быть представлены в виде  $\dot{C} = \varphi(T, C)$ .

Справедливости ради следует отметить, что часто при линейном нагреве (а иногда и в изотермических условиях) наличие стадийности качественно проявляется как два (или несколько) максимума на кривых  $\dot{C} - t$ . Это помогает правильно трактовать результаты эксперимента и способствует корректному их описанию в некоторых простых частных случаях. Однако для доказательства стадийности и однозначности принятых схем нужны дополнительные физико-химические результаты.

Более общий подход, базирующийся исключительно на приемах не-изотермической кинетики и не требующий дополнительных сведений, может быть осуществлен лишь при использовании многопараметрического (в рассматриваемом случае — двухпараметрического) нагрева. Покажем, как из результатов эксперимента в общем случае найти вид кинетического уравнения. Пусть в опытах определяются

$$T = T(t, A, B), \quad (8.6)$$

$$\dot{C} = \dot{C}(t, A, B). \quad (8.7)$$

Интегрируя и дифференцируя эти выражения, получаем

$$C = C(t, A, B), \quad (8.8)$$

$$\ddot{C} = \ddot{C}(t, A, B), \quad (8.9)$$

$$\dot{T} = \dot{T}(t, A, B). \quad (8.10)$$

Определяя из (8.6) — (8.8)  $t, A, B$  и подставляя их в (8.9), (8.10) находим

$$\ddot{C} = F_1(T, C, \dot{C}),$$

$$\dot{T} = \Psi(T, C, \dot{C}),$$

откуда, обозначая  $F_1 = 2F$ , получаем

$$\frac{\ddot{C}}{F(T, C, \dot{C})} - \frac{\dot{T}}{\Psi(T, C, \dot{C})} = 1,$$

т. е. общее кинетическое уравнение для двухстадийной реакции (8.5).

Очевидно, что при  $C=0, \dot{C} = \dot{C}(T)$ , т. е. начальная скорость является однозначной функцией температуры. Вид  $\dot{C} = \dot{C}(T)$  определяется также из экспериментальных данных (8.6), (8.7) и может быть использован при определении начальных условий для уравнения (8.5).

Проводя процесс при двухпараметрическом нагреве, можно выяснить, имеется ли стадийность и какую схему надо применить для обработки экспериментальных данных в тех или иных конкретных условиях. Для решения этих вопросов следует провести обработку результатов опытов при  $A = \text{const}$  и  $B = \text{var}$  по одностадийной схеме и получить

$\dot{C} = \varphi_A(T, C)$ . Если окажется, что вид  $\varphi_A$  не зависит от величины  $A$ , то процесс одностадийный и полученного выражения  $\dot{C} = \varphi(T, C)$  достаточно для его описания. Если же  $\varphi_A$  различны для разных  $A$ , то необходима по крайней мере двухстадийная обработка результатов.

Таким образом, двухпараметрический нагрев создает более корректные условия для изучения кинетики химических реакций по сравнению с однопараметрическим, и его следует широко использовать. Некоторые простые виды нагрева приведены в табл. 7.

Таблица 7

Некоторые простейшие виды нагрева			
Наличие саморазогрева	Вид нагрева	Закон нагрева $T = \Phi(t, \theta_i)$	Параметры
Нет	Статический	$T = T_0$	$T_0$
	Линейный	$T = T_n + \omega t$	$\omega$
	Комбинированный	$T = T_0 + \omega t$	$T_0, \omega$
	Параболический	$T = T_n + \omega t + \frac{a_0 t^2}{2}$	$\omega, a_0$
	Гармонический	$T = T_0 + T_* \sin \omega t$	$T_0, T_*, \omega$
Есть	Произвольный	$c\rho\dot{T} = \dot{q} - \alpha \frac{S}{V} \times (T - T_0)$ $T_0 = \Phi(t, b_i)$	$b_i, \alpha \frac{S}{V}$

Интересно, что в неизотермических опытах, охватывающих большой диапазон температур, часто возникают ситуации, когда стадии четко разделяются во времени. В этих случаях можно считать, что одна реакция закончилась раньше, чем началась вторая. Фактически это разные, независимо протекающие реакции, каждая из которых может быть описана по одностадийной схеме (рис. 11).

Как реально обрабатывать экспериментальные данные для двухстадийных процессов? В отличие от одностадийной схемы здесь нет простого графического решения, и основная задача исследования стадийных процессов с помощью предложенной схемы сводится сейчас к нахождению способа математической обработки результатов и представления данных. Полученные кинетические данные могут быть использованы для расчетов различных неизотермических режимов протекания данной реакции (для этого нет необходимости расшифровать вид  $F$  и  $\Psi$ , а достаточно представить их в форме таблиц, графиков или интерполяционных формул) и для установления природы стадий (для этого зависимости  $F$  и  $\Psi$  надо исследовать, связать их с видом функций  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  и дать кинетическую интерпретацию).

Вторая задача представляется более сложной, чем первая, так как выражения  $F$  и  $\Psi$  даже для простейших стадийных реакций громоздки (табл. 8). Однако, как следует из таблицы, вид  $F$  и  $\Psi$  очень

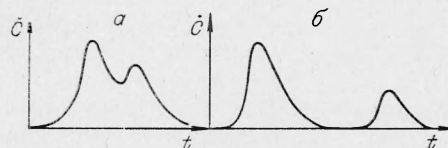


Рис. 11. Режимы протекания стадийной реакции. а — взаимодействие стадий, б — полное разделение стадий.

Вид функций  $\Phi_1, \Phi_2, F, \Psi$  для простейших стадийных реакций

Параллельная реакция 1-го порядка $A \begin{matrix} \nearrow B \\ \searrow C \end{matrix}$	$\Phi_1$	$k_1(T) (1 - \eta_1 - \eta_2)$
	$\Phi_2$	$k_2(T) (1 - \eta_1 - \eta_2)$
	$F$	$[k_1(T) + k_2(T)] \dot{C}$
	$\Psi$	$[k_1(T) + k_2(T)] [C_1 k_1(T) + C_2 k_2(T)] [C_1 k'_{1T}(T) + C_2 k'_{2T}(T)]^{-1}$
Последовательная реакция 1-го порядка $A \rightarrow B \rightarrow C$	$\Phi_1$	$k_1(T) (1 - \eta_1)$
	$\Phi_2$	$k_2(T) (\eta_1 - \eta_2)$
	$F$	$(C_1 + C_2) k_1(T) k_2(T) - k_1(T) k_2(T) C - [k_1(T) + k_2(T)] \dot{C}$ $\alpha F [\beta \dot{C} + \gamma (C - C_\infty)]^{-1}$ $\alpha = (C_1 + C_2) k_2(T) - C_1 k_1(T)$ $\beta = C_2 k'_{2T}(T) + C_1 [k'_{2T}(T) - k'_{1T}(T)]$ $\gamma = C_1 [k_1(T) k'_{2T}(T) - k_2(T) k'_{1T}(T)]$ $C_\infty = C_1 + C_2$
	$\Psi$	

чувствителен к типу стадийности. Например, для параллельной реакции 1-го порядка  $F$  не зависит от  $C$ , а  $\Psi$  зависит только от  $T$ ; для последовательной реакции 1-го порядка  $F$  является линейной, а  $\Psi$  — дробно-линейной функцией  $C$  и  $\dot{C}$ . Поэтому, получив в аналитической форме вид  $F$  и  $\Psi$  для различных типов стадийности, можно использовать качественное разнообразие функций  $F$  и  $\Psi$  для установления природы стадий.

Предложенный способ исследования двухстадийных реакций неизотермическими методами представляет интерес благодаря своей общности и возможности единого подхода к описанию процесса независимо от конкретного вида стадийности.

### Выводы

1. Неизотермические процессы по сравнению с изотермическими содержат в себе больше информации о кинетике химических реакций, поэтому неизотермические методы в химической кинетике плодотворны и перспективны. В настоящее время существует много разных неизотермических методов, отличающихся способом нагрева вещества, системой регистрации процесса, характерными временами изучаемых реакций, возможностями применения и т. д. Получение кинетических сведений из неизотермических данных требует специальных расчетов, опирающихся на макрокинетическую теорию, и связано с определенными трудностями, в ряде случаев ограничивающими применение неизотермических методов. В противоречии между богатством кинетической информации и трудностями ее «извлечения» заключен постоянно развивающийся интерес к неизотермической кинетике.

2. Неизотермические методы применяются главным образом для решения формально-кинетических задач, основная цель которых — получение кинетического уравнения брутто-процесса, записанного относительно величин, характеризующих протекание реакции в целом. В некоторых случаях неизотермические методы используются для определения констант элементарных реакций в газах.

3. При исследовании медленных реакций в конденсированной фазе (с длительностью более минуты) неизотермические методы не уступают в точности получения кинетических данных изотермическим методам и

в некоторых случаях (особенно при изучении стадийных реакций) являются более удобными. Изотермических методов исследования быстрых реакций в конденсированной фазе (с длительностью менее минуты) не существует. Это связано с принципиальными трудностями нагрева быстрореагирующих систем до температуры опытов, так как реакция протекает во время прогрева. Неизотермические методы позволяют получать уникальные сведения о кинетике, хотя зачастую и недостаточно полные.

4. Применительно к изучению газовых реакций и изотермические и неизотермические методы плодотворны как для медленных, так и для быстрых процессов. Применение ударных труб решило проблему исследования быстрых реакций, что позволило определять элементарные константы при высоких температурах. Метод поршневого адиабатического сжатия, обладающий рядом достоинств, используется неэффективно и далеко не исчерпывает своих возможностей.

5. Важнейшей задачей развития неизотермических методов является разработка общих подходов к исследованию кинетики стадийных реакций.

*Поступила в редакцию  
4/X 1972*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. ЖРФХО, г. физ., 1928, 60, 241.
2. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 23, 3, 251.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., Изд-во АН СССР, 1947.
4. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Усп. химии, 1966, 35, 4, 656.
5. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1969, 13, 4, 143.
6. A. G. Merzhanov, A. E. Averson. Combustion and Flame, 1971, 16, 1, 89.
7. A. G. Merzhanov. Combustion and Flame, 1967, 11, 3, 201.
8. Ю. М. Григорьев, Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. НТПГВ, 1965, 1, 1, 93.
9. Ю. М. Григорьев, В. И. Лисицкий, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1967, 3, 4, 512.
10. Г. Б. Манелис, Ю. И. Рубцов и др. Кинетика и катализ, 1962, 3, 1, 42.
11. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1966, 2, 1, 47.
12. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ФГВ, 1965, 1, 4, 24.
13. R. D. Schultz, A. O. Dekker, Symp. (International) on Combustion, Reinhold Corp., New York, 1955.
14. А. С. Штейнберг, Н. А. Соколова. Докл. АН СССР, 1964, 158, 2, 448.
15. Г. Б. Манелис, А. В. Прошин и др. ФГВ, 1968, 4, 3, 305.
16. Е. В. Ткаченко, В. Б. Улыбин, А. С. Штейнберг. ФГВ, 1969, 5, 1, 16.
17. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин. ФГВ, 1969, 5, 1, 31.
18. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 129, 1, 153.
19. А. С. Штейнберг. Докл. на Всесоюзн. школе-семинаре «Химическая кинетика в неизотермических условиях». Новосибирск, 1972.
20. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова. ЖФХ, 1967, 41, 1, 179.
21. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. ЖФХ, 1960, 10, 2235.
22. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Л. Т. Абрамова. Докл. АН СССР, 1966, 171, 4, 901.
23. Л. Т. Абрамова, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1969, 43, 5, 1163.
24. Н. Г. Самойленко, А. А. Винокуров и др. ЖФХ, 1970, 44, 1, 39.
25. Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1958, 121, 4, 668.
26. Ф. И. Дубовицкий, Ю. И. Рубцов, Г. Б. Манелис. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 10, 1763.
27. А. А. Зенин. ФГВ, 1966, 2, 2, 28.
28. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко. Докл. АН СССР, 1963, 152, 1, 143.
29. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
30. А. Г. Мержанов, Н. И. Дураков и др. ЖФХ, 1966, 40, 4, 811.
31. P. Murray, J. White. Clay Minerals Bull., 1955, 2, 13.
32. H. E. Kissinger. J. Res. Natl. Bur. Standarts, 1956, 57, 4.



33. H. E. Kissinger. *Analyt. Chem.*, 1957, 29, 11.
34. J. Tsuzuki, K. Nagasawa. *J. Earth Sci., Najaia Univ.* 1957, 5, 2.
35. Г. О. Пилоян. Введение в теорию термического анализа. М., «Наука», 1964.
36. G. O. Pilojan, J. D. Ryabchikov, O. S. Novikova. *Nature*, 1966, 212, 5067.
37. Е. П. Гончаров, Г. И. Дриацкая и др. Докл. АН СССР, 1971, 197, 2, 385.
38. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
39. В. В. Барзыкин. ФГВ, 1973, 9, 1.
40. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг, Н. А. Ледовская. Труды ГИПХ (в печати).
41. З. С. Андрианова, Е. П. Гончаров, А. Н. Иванова, А. С. Штейнберг. Докл. на Всесоюз. школе-семинаре «Химическая кинетика в неизотермических условиях». Новосибирск, 1972.
42. Г. М. Жаброва, Б. М. Каденац, А. В. Шкарин. ЖФХ, 1971, 45, 7, 1702.
43. В. В. Барелко, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. Теор. осн. хим. техн. 1968, 2, 4, 561.
44. В. В. Барелко, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1969, 43, 11, 2828.
45. А. Г. Мержанов, Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев и др. В сб. «Горение и взрыв». М., «Наука», 1972.
46. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
47. Ю. М. Григорьев, П. С. Бугаенко, А. Г. Мержанов. Докл. на Всесоюз. школе-семинаре «Химическая кинетика в неизотермических условиях». Новосибирск, 1972.
48. Л. Б. Машкинов, И. М. Горяинов и др. Приборы и техника эксперимента, 1971, 2, 176.
49. Л. Б. Машкинов. Канд. дисс. Отделение ИХФ АН СССР. Черноголовка, 1972.
50. Ю. Н. Рябинин. ЖЭТФ, 1952, 23, 461.
51. Ю. Н. Рябинин. Газы при больших плотностях и высоких температурах. М., Физматгиз, 1959.
52. Ю. Н. Рябинин, А. М. Маркевич, И. И. Тамм. Докл. АН СССР, 1957, 112, 283.
53. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин. Докл. АН СССР, 1957, 113, 856.
54. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин. ЖФХ, 1958, 32, 2242.
55. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин. ЖФХ, 1959, 33, 559 и 764.
56. А. М. Маркевич, В. В. Азатян, Н. А. Соколова. Кинетика и катализ, 1962, 3, 3, 431.
57. А. А. Манташян, В. К. Саркисян. Докл. АН АрмССР, 1965, 51, 3, 147.
58. Б. А. Костандян, А. А. Манташян и др. Арм. хим. журнал, 1967, 20, 12, 942.
59. В. К. Саркисян, А. А. Манташян, А. Б. Налбандян. Арм. хим. журнал, 1968, 21, 5, 451.
60. В. К. Саркисян. В сб. «Тезисы 2-й Всесоюзной конференции по кинетике и механизму газофазных реакций». Тбилиси, 1971, стр. 16.
61. R. O. Dietz, K. R. Enkenkus, V. E. Richards. *Fachtungung Aerodinamiks*, 23—11. Berlin, 1968, Braunschweig, 1969.
62. А. Гейдон, И. Герл. Ударная труба в химической физике высоких температур. М., «Мир», 1966.
63. Р. И. Солоухин. Докл. на Всесоюз. школе-семинаре «Химическая кинетика в неизотермических условиях». Новосибирск, 1972.
64. В. Н. Кондратьев. В сб. «Химическая кинетика и цепные реакции». М., «Наука», 1966, стр. 165.
65. H. I. Borcharadt, F. Daniels. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79, 41.
66. Г. О. Пилоян, О. С. Новикова. ЖНХ, 1967, 12, 3, 602.
67. A. W. Coats, J. Redfern. *J. of Polymer Science*, 1965, 3, 11, 917.
68. R. Andebert, C. Aubineau. *Eur. Polim. J.*, 1970, 6, 7, 965.
69. M. Urichesk. *Perkin — Elmer Instrument News*, 1966, 17, 2.
70. G. D. Sammons. *Analytical Calorimetry*. Plenum Press, New York, 1968, p. 305.
71. R. N. Roberts, E. D. Morris. *Anal. Chem.*, 1966, 38, 412.
72. Н. Н. Семенов. УФН, 1940, 24, 4, 433.
73. Б. Н. Кондриков. Докл. на Всесоюз. школе-семинаре «Химическая кинетика в неизотермических условиях». Новосибирск, 1972.
74. А. А. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков. НТПГВ, 1965, 1, 1, 15.
75. А. А. Борисов, С. М. Когарко, Г. И. Скачков. ФВГ, 1965, 1, 3, 10.