

ным практически одинаковое действие добавок тетрахлорметана и тетрахлорсилана, теплоемкости которых примерно одинаковы.

Таким образом, чем меньше теплоемкость добавки, тем больше ее нужно вводить в реакционную смесь для создания одинакового ингибирующего эффекта. Минимальная концентрация добавок, при которой наблюдается полное ингибирование воспламенения гексахлордисилана, составляет для тетрахлорсилана и тетрахлорметана 45%, двуокиси углерода — 55, аргона — 80%. Введение добавки, теплоемкость которой была бы близка к нулю, практически равнозначно, по-видимому, проведению реакции под вакуумом (см. рис. 5, 1). Отсюда следует, что полное ингибирование воспламенения смеси добавкой с нулевой теплоемкостью наблюдается при условной концентрации, равной 90%, т. е. под вакуумом при суммарном парциальном давлении реагирующих компонентов (Si_2Cl_6 и воздуха) ~ 60 мм рт. ст.

Из полученных в настоящей работе данных видно также, что найденные пределы воспламенения не зависят от диаметра используемых реакторов (см. рис. 5). В продуктах реакции горения гексахлордисилана с тетрахлорсиланом найдены хлор, двуокись кремния, силоксаны и металлический кремний, в опытах с тетрахлорметаном, кроме того, свободный углерод.

Использование линейной логарифмической зависимости минимальной концентрации добавки, при которой наблюдается полная флегматизация воспламенения, от теплоемкости добавки позволяет оценить эффективность выбранной флегматизирующей добавки. По-видимому, в качестве эффективных ингибиторов системы гексахлордисилан — воздух могут быть использованы негорючие, полностью фтор-, хлор- и бромзамещенные углеводороды с большой теплоемкостью.

*Поступила в редакцию
31/VII 1978*

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Воробьев, В. П. Титов. Вестн. АН БССР, сер. хим., 1976, 5, 107.
2. Ф. Б. Моин, В. У. Шевчук. ФГВ, 1968, 4, 2, 209.
3. А. И. Розловский. Научные основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М., «Химия», 1972.
4. Д. Сталл, Э. Вестрам, Г. Зинке. Химическая термодинамика органических соединений. М., «Мир», 1971.
5. Н. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. Киев, 1962.
6. В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. Краткий химический справочник. Л., «Химия», 1977.

НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВЕТВЛЕННО-ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*В. В. Азатян
(Москва)*

В режиме цепного горения разветвленно-цепные процессы в силу экзотермичности и больших скоростей, как известно, протекают неизотермично. При изучении же кинетических закономерностей этих реакций рассматривается изотермическое течение процесса (см., например,

[1—5]). Основные формулы, полученные для описания кинетики разветвленно-цепных процессов, соответствуют именно изотермическому режиму, так как интегрирование дифференциальных уравнений, относящихся к кинетике этих процессов, проводилось для случая постоянной температуры. Без учета саморазогрева кинетика названных процессов рассматривается также в большинстве работ, выполненных с использованием ЭВМ. Проведение цепного процесса в практически изотермическом режиме сильно облегчает изучение механизма реакции, позволяет выяснить многие важные особенности ее кинетики. Вместе с тем специфика разветвленно-цепного механизма предполагает наличие также специфических особенностей в закономерностях неизотермического режима и энерговыделения.

Важнейший фактор, определяющий закономерности неизотермического режима разветвленно-цепных процессов, есть температурная зависимость скорости реакции. В [1] при обработке литературных данных по изотермическому окислению углеводородов (вырожденно-разветвленные цепи) для различных температур определены значения фактора разветвления цепей φ и затем из линейной зависимости $\ln \varphi$ от $1/T$ сделан вывод об экспоненциальной связи между φ и T (T — температура). Более строго температурная зависимость следует из определения, данного в [1]. Отсюда и из выражения

$$W = n_0 \cdot a / \varphi \cdot (e^{at} - 1), \quad (1)$$

полученного в [1], следует, что зависимость от температуры скорости разветвленно-цепного процесса содержит аррениусовский фактор в показателе степени. В выражении (1) n_0 — скорость зарождения цепей, t — время, a — кинетический коэффициент (удельная скорость) реакции активного центра. Неизотермический режим горения H_2 рассматривался в ряде работ (например, [7—11]).

Приведенное в работах [1, 3] уравнение, связывающее скорость цепного процесса с температурой, получено из выражения длины цепей, относящегося только к стационарному режиму, точнее к условиям, в которых с самого начала процесса обрыв цепей превалирует над разветвлением. Как с точки зрения теории, так и в связи с запросами практики, большой интерес представляет нестационарный режим разветвленно-цепного процесса, т. е. когда хотя бы в самых начальных стадиях реакции разветвления превалируют над обрывом.

Температурную зависимость скорости цепного процесса рассмотрим сначала в связи с одной из наиболее важных характеристик — с длиной реакционных цепей. Во многих случаях исследование цепных процессов удобно проводить путем рассмотрения именно этой величины [1—4, 11]. Длина цепи — это количественная характеристика того, насколько механизм процесса является цепным. Иначе, это мера регенерируемости активных центров цепей. Процесс протекает тем быстрее, чем больше регенерируют активные центры, т. е. чем длиннее реакционная цепь.

Известные в литературе [1—3] выражения длины разветвленных цепей относятся только к так называемому стационарному режиму процесса. В [1] рассматривалась конечная величина длины реакционных цепей на различных расстояниях от стенок реакционного объема в стационарном и нестационарном режимах. Изменение длины цепей во времени не рассматривалось.

По определению, длина цепи (ν) равна числу ее звеньев, приходящихся на каждый активный центр, образовавшийся в реакции зарождения [1, 3 11]. Очевидно, что ν — статистическая величина. В соответствии с приведенным определением среднюю длину неразветвленной цепи можно представить в виде

$$\nu = \alpha / \beta, \quad (2)$$

где α и β — вероятности продолжения и обрыва цепей соответственно [1, 3, 8].

Рассмотрим случай, когда одинарные цепи развиваются в одинаковых условиях и, в частности, при практически неизменной температуре. Длина разветвленной цепи и вероятности основных стадий процесса связаны следующим уравнением [12]:

$$v_p = v \frac{(ih\delta_1\alpha/\beta)^m - 1}{ih\delta_1\alpha/\beta - 1}. \quad (3)$$

Здесь δ_1 , α , β — вероятности стадий разветвления, продолжения и обрыва цепей, рассчитываемые по константам скорости основных стадий; h — увеличение числа ветвей при каждой реализации разветвления; v — длина одинарной ветви; i — среднее число бирадикалов или эквивалентных бирадикалу возбужденных частиц (B^*), вступающих в реакцию образования новых ветвей в одном звене цепи. В [12] показано, что

$$m = k_p [B] \alpha_1^* \delta_1 t, \quad (4)$$

где k_p — константа скорости элементарного акта разветвления; $[B]$ — концентрация исходного вещества, участвующего в этом акте; α_1^* — вероятность того, что в данном звене число ветвей цепи увеличится хотя бы на единицу; t — время. При получении выражения (4) учитывалось, что не во всех цепных процессах фактическое разветвление осуществляется в каждом цикле цепи. Величина i в (3) равна:

$$i = \sum_{j=1}^I (\alpha_1^{(1)})^j C_I^j (1 - \alpha_1^{(1)})^{I-j}, \quad (5)$$

где I — число¹ бирадикалов B , образованных в среднем в одном звене цепи; $\alpha_1^{(1)}$ — вероятность вступления в реакцию данной части B^* ; j — число молекул B^* , вступающих в реакцию разветвления в данном звене; C_I^j — число сочетаний из I по j . Поскольку скорость цепного процесса (W) равна произведению скорости зарождения (ω_0) и средней длины цепи, то, учитывая (3), имеем

$$W = \omega_0 v \frac{(ih\delta_1\alpha/\beta)^m - 1}{ih\delta_1\alpha/\beta - 1}. \quad (6)$$

Если пренебречь расходом исходных реагентов, то, как видно из выражения (4), $m \rightarrow \infty$. Это значит, что в зависимости от знака знаменателя в (3) и (6), величины v_p и W принимают стационарные значения или прогрессивно растут во времени. Хотя в реальном случае исходные вещества расходуются, однако при сколько-нибудь заметных вероятностях разветвления последовательность образования ветвей, иначе число «поколений», очень велико, т. е. m достигает больших величин. Это значит, что уравнение (3) и получающиеся из него (6) описывают качественно различные режимы цепного процесса в зависимости от величины $ih\delta_1 v$ (или от $ih\delta_1\alpha/\beta$). Действительно, при $ih\delta_1 v > 1$ (т. е. $ih\delta_1\alpha > \beta$) v_0 и W достигают очень больших значений, увеличиваясь во времени прогрессивно (с возрастающим ускорением) в связи

¹ Поскольку I — усредненная величина, то она может быть нецелой. Здесь рассматривается случай целых значений I . В общем случае можно сгруппировать цепи с одинаковыми целыми значениями I и полученные по выражению (5) величины i усреднять.

с ростом m . При $ih\delta_1\nu < 1$, из уравнений (3) и (6) для не очень малых времен получаются:

$$v_p = \alpha / (\beta - i\delta_1 h \alpha), \quad (3a)$$

$$W = w_0 \alpha / (\beta - i\delta_1 h d). \quad (6a)$$

Условием перехода от одного режима в другой является равенство

$$ih\delta_1 \alpha = \beta. \quad (7)$$

Приведенные выше формулы, связывающие W и v_p с вероятностями, в отличие от (7), применимы только для качественного описания реагирующей системы. Выражение (6) по характеру аналогично известной из [1, 2] формуле (1), описывающей скорость цепных процессов в обоих его режимах (см. также с. 88 работы [1]).

Рассмотрим связь скорости цепных процессов и v_p с температурой, используя полученные уравнения. Из (3) и (6) следует, что (7) разграничивает не только зоны стационарного и нестационарного режимов процесса, но и области, в которых зависимость скорости от температуры качественно различна. Очевидно, что температура влияет не только на δ и β , но и на h , α и i .

При $ih\delta_1 \alpha > \beta$ уравнение (3a) можно представить в виде

$$W = \frac{w_0 v}{ih\delta_1 \alpha_1 / \beta - 1} \left(\frac{i\delta_1 h \alpha}{\beta} \right)^m. \quad (8)$$

Поскольку температурная зависимость скоростей разветвления и продолжения цепей сильнее, чем температурная зависимость скорости обрыва, то с повышением температуры $i\delta_1 h \alpha / \beta$ растет. С другой стороны, на показатель степени m температура влияет экспоненциально. Таким образом, выражение температурной зависимости скорости (и длины цепей) процесса в нестационарном режиме содержит больцмановский фактор, находящийся в показателе степени с положительным знаком. Очевидно, что эта зависимость намного сильнее, чем в реакции простых типов, выражающаяся аррениусовским знаком. К выводу о законе положительной экспоненты в показателе степени в условиях $\varphi > 0$ приводит также полученное Н. Н. Семеновым выражение (1).

Зависимость скорости разветвленно-цепных процессов от температуры в стационарном режиме рассмотрим на основе выражения (6a), относящегося к условиям $\beta > ih\delta_1 \alpha$. Увеличение W при повышении температуры в этом случае обусловлено не только ростом числителя, но и тем, что знаменатель уменьшается, приближаясь к нулю (величина $i\delta_1 \alpha h$ от температуры зависит значительно сильнее, чем β). Отметим, что температурная зависимость W в стационарном режиме рассматривалась также в работах [1, 3] на основании уравнений, аналогичных (6a) при $i=1$, $h=1$.

При повышении температуры, после некоторого ее критического значения, когда $ih\delta_1 \alpha > \beta$, реакция переходит в режим прогрессирующего самоускорения, т. е. вместо (6a) вступает в силу выражение (8). Воспламенение, возникающее при этом переходе, является цепным, а не тепловым. Оно вызвано лавинообразным увеличением числа активных центров и, значит, прогрессирующим ростом скорости процесса в условиях $i\delta_1 h \nu > 1$.

Тепловой взрыв в случае разветвленно-цепного механизма может наступить лишь в нестационарном режиме. Действительно, раз процесс разветвленно-цепной, то в стационарном режиме $ih\delta_1 \alpha$ несколько меньше β . Это значит, что в силу более сильной зависимости $ih\delta_1 \alpha$ по сравнению с β уже в начальных стадиях саморазогрева до наступления

теплового взрыва $ih\delta_1\alpha$ станет больше β , т. е. произойдет цепное воспламенение. Таким образом, тепловому взрыву должно предшествовать цепное воспламенение. Это имеет важное значение для целенаправленного изменения условий возникновения цепочно-теплового взрыва при помощи ингибиторов и промоторов.

Приведенные выше выражения при строгом рассмотрении относятся к условиям, когда изменение α , α_1 , δ_1 , β по ходу реакции незначительно, в частности, когда процесс практически изотермичен. В стационарном режиме процесса ($ih\delta_1\nu < 1$) в силу малой скорости реакции условия неизменности указанных параметров осуществляются практически во всех случаях и сохраняются по ходу реакции очень долго (пока расходование исходных веществ не становится заметным). В нестационарном режиме практическая неизменность α , α_1 , δ_1 и β имеет место, например, при небольших степенях превращения. При рассмотрении различий в закономерностях изменения ν_p и W в стационарном и нестационарном режимах цепного процесса, а также при рассмотрении условий перехода из одного режима в другой достаточно ограничиться этими малыми степенями превращения, что и делалось выше. Для изучения на основе этих уравнений температурной зависимости закономерностей процесса при строгом подходе следует рассматривать протекание реакций при различных заданных температурах, осуществляющиеся, однако, каждый раз изотермично. Такой подход использован в приведенном выше рассмотрении температурной зависимости ν_p и W с применением полученных уравнений.

Отметим, что ограничение изотермичностью процесса относится, в частности, к выражению, аналогичному (7а), использованному в [1, 3] при рассмотрении температурной зависимости скорости в стационарном режиме.

В неизотермическом режиме повышение температуры по ходу реакции приводит не только к экспоненциальному росту констант скорости реакций, в которых расходуются исходные вещества, но также к усилению прогрессирующего накопления активных центров, быстро реагирующих с исходными веществами. Два этих фактора, каждый из которых ускоряет цепной процесс, усиливают друг друга. Это значит, что закономерности разветвленно-цепного процесса в неизотермическом режиме должны коренным образом отличаться от закономерностей неизотермического течения реакций других типов. Положительная обратная связь между саморазогревом и размножением активных центров должна привести к значительно более сильному самоускорению цепных процессов в нестационарном режиме в начальных стадиях, чем это соответствует аррениусовскому закону. К этому выводу приводит и известное из [1—3] уравнение, описывающее изменение концентрации активных центров n по времени,

$$dn/dt = \omega_0 + \varphi n. \quad (9)$$

За исключением начальных времен (т. е. при $t > t_0 \approx 2,5/\varphi$), в (9) можно пренебречь ω_0 . Согласно [1, 2],

$$\varphi = a_1 e^{-E/RT} - b_1, \quad (10)$$

где E — энергия активации разветвления цепей; a_1 — предэкспоненциальный множитель кинетического коэффициента разветвления; b_1 — кинетический коэффициент обрыва. Подставив значение φ из (10) в (9) и интегрируя, начиная с t_0 , получаем

$$n = n_0 \exp \left[\int_{t_0}^t (a_1 e^{-E/RT} - b_1) dt \right]. \quad (11)$$

Используя (11) и связь $k_p(T)$, выражение для скорости цепной реакции

$$W = k_p[B] \cdot n \quad (12)$$

приводим к виду:

$$W = k_p^0 e^{-E/RT} \cdot [B] \cdot n_0 \exp \left[\int_{t_0}^t (a_1 e^{-E/RT} - b_1) dt \right]. \quad (13)$$

В отличие от рассмотренного цепного процесса, в случае, например, простой реакции второго порядка

$$W_n = k_0 e^{-E/RT} \cdot [A] \cdot [B], \quad (14)$$

где $[A]$ и $[B]$ — концентрации реагентов.

Видно, что ускорение простой реакции с ростом температуры вызвано только увеличением больцмановского фактора, являющегося множителем правой части (14). Ускорение же цепного процесса в случае роста температуры обусловлено не только увеличением больцмановского фактора, входящего в правую часть (13) как множитель, но также в большой мере — увеличением величины двойной экспоненты:

$\exp \left[\int_{t_0}^t (a_1 e^{-E/RT} - b) dt \right]$. Такая сильная зависимость скорости процесса от температуры означает, например, что вырождение цепочно-теплого взрыва должно наступать при значительно меньших энергиях активации лимитирующей стадии, чем вырождение теплового взрыва в случае простых реакций при прочих одинаковых кинетических и тепловых параметрах и одинаковых концентрациях исходных веществ, т. е. вырождение цепочно-теплого взрыва должно быть затруднено.

Экспериментальная проверка температурной зависимости, определяемой уравнением (13), проводилась нами совместно с А. А. Шарвардом на примерах горения H_2 , являющегося модельным разветвленно-цепным процессом. При различных температурах изучалась кинетика реакций и определялись первые пределы воспламенения (P_1). Реакции проводились в статистических условиях. По ходу горения регистрировались давление p , температура и хемилюминесценция. Рассматривались самые начальные стадии процесса.

Известно, что цепное самоускорение осуществляется даже тогда, когда температура продуктов реакции с начала их образования не отличается от температуры исходных веществ. В этом смысле эффективность использования химической энергии при цепном самоускорении гораздо меньше ограничена вторым началом термодинамики, чем при тепловом самоускорении.

На рис. 1 площади под кривыми правее E_1 и E_2 соответствуют количеству исходных молекул, имеющих энергию больше этих значений, необходимых для вступления в реакцию (между собой или с активными центрами) с преодолением энергетического барьера. Не повышая своей температуры, т. е. не смещая функции распределения исходных веществ по энергиям в сторону больших энергий, реагирующая система может тем не менее увеличить число частиц, способных преодолеть энергетический барьер и вступить в реакцию (см. рис. 1). Осуществляется это путем создания свободных атомов, радикалов и возбужденных частиц, реакции которых с исходными веществами характеризуются малыми энергиями активации и очень большими скоростями. Поскольку в этих реакциях происходит не только образование конечных продуктов, но также регенерация и размножение активных промежуточных частиц, то при $ih\delta_1 v > 1$ (т. е. $\phi > 0$) происходит прогрессирующее самоускорение реакции в целом. Квадратичный обрыв цепей сказывается

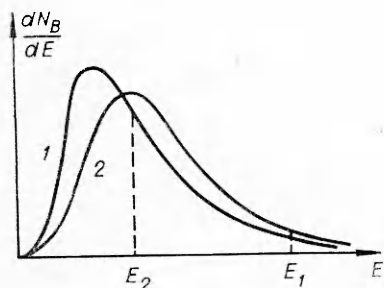


Рис. 1. Распределение исходных молекул по энергиям при температурах T_1 (1) и T_2 (2) ($T_2 < T_1$). E_1 , E_2 — энергии, которыми должны обладать исходные молекулы для реагирования между собой или с активными центрами соответственно.

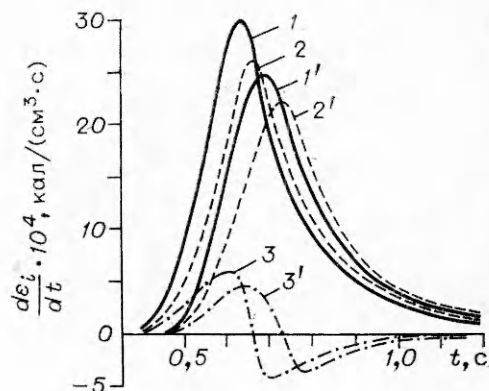


Рис. 2. Кинетические кривые скорости общего энерговыделения (1, 1'), скорости энергоотвода путем гетерогенного обрыва цепей (2, 2') и скорости расходования энергии на образования атомов H (3, 3') при $p_0 = 1,55$ торр (1—3) и $p_0 = 1,47$ торр (1'—3') в реакции H_2 с O_2 ; $T_0 = 773$ К, $p_1 = 1,15$ торр [13]. Поверхность сосуда покрыта KCl.

лишь при относительно поздних стадиях. Таким образом, как в отсутствие, так и при наличии квадратичного обрыва цепей цепное воспламенение может осуществляться и без саморазогрева вопреки утверждениям, иногда встречающимся в литературе. Прогрессирующее самоускорение цепных реакций, носящее нетепловой характер, находится в согласии с [1, 2] и показывает, что разветвленно-цепной процесс протекает со значительно более рациональным использованием энергии системы, чем реакции более простых типов².

Накопление значительной энергии процесса в виде энергии активных промежуточных частиц обуславливает еще одно существенное различие неизотермического режима: закономерности энергоотвода из реакционной системы. На рис. 2 приведены кинетические кривые скоростей энергопревращения по ходу горения H_2 , полученные в [13] на основании экспериментальных данных. Видно, что изменение энтальпии практически равно энергии, затраченной на образование активных центров (включая энергию, отданную активными центрами стенке при гетерогенной рекомбинации), причем, в условиях этих опытов гетерогенный обрыв цепей — основной канал энергоотвода. Очевидно, что коэффициент гетерогенной гибели активных центров, а также распределение концентрации этих частиц в реакционном объеме во многом определяют скорость отвода энергии из реакционной системы.

Установлено, что по ходу цепного горения эффективность гетерогенной гибели активных центров значительно изменяется даже в изотермических условиях [14]. Это сильно изменяет кинетику. На рис. 3 приведена зависимость конечных глубин выгораний (η_∞) воспламенения стехиометрической смеси H_2 и O_2 от относительного превышения начального давления p_0 над первым пределом (p_1). В силу низких давлений ($\approx 0,15$ торр) и больших времен (до 3 с) реакция протекает изотермично.

Поскольку превышение p_0 над p_1 очень невелико, то после выгорания «избыточного» количества исходной смеси и достижения предельной концентрации горение вскоре должно бы прекратиться. Однако этого не происходит. Как видно из рис. 3, даже при p_0 , превышающем

² Очевидно, что суммарная свободная энергия системы при этом уменьшается.

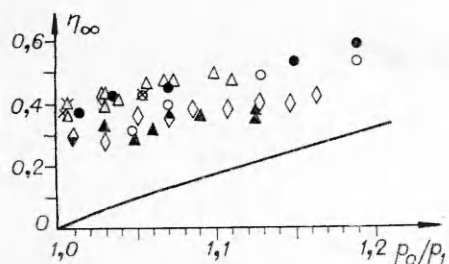


Рис. 3. Зависимость η_{∞} от p_0/p_1 для смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Кварцевый сосуд (диаметр 3 см), промытый плавиковой кислотой. $p_1 = 0,15$ торр, $T = 772$ К (точки — экспериментальные данные, кривая рассчитана на основе общепринятой схемы горения H_2 без учета изменения эффективности гетерогенного обрыва цепей).

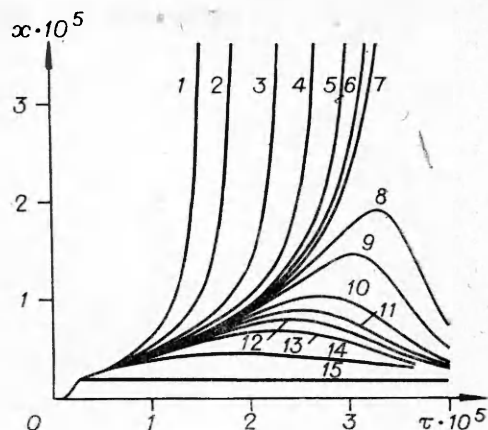


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации активных центров (x) от τ при $T_0 = 800$ К.

$x \cdot 10^2$ [15]: 1 — 1,400, 2 — 1,200, 3 — 1,100, 4 — 1,070, 5 — 1,060, 6 — 1,057, 7 — 1,056, 8 — 1,054, 9 — 1,050, 10 — 1,040, 11 — 1,030, 12 — 1,020, 13 — 1,000, 14 — 0,900, 15 — 0.

p_1 на $1,5 \div 2\%$, выгорают десятки процентов исходного вещества, что намного больше, чем следовало ожидать на основе общепринятых представлений о постоянстве эффективности гетерогенного обрыва цепей по ходу реакции. «Аномальны» также скорость и ускорение процесса. Явление наблюдается также над другими поверхностями, в частности над поверхностью кварца с неплотным покрытием окиси магния. Эти опыты специально проводились в условиях, при которых роль саморазогрева и тримолекулярной реакции $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ пренебрежимо мала. Вместе с тем явление зависит от материала и состояния поверхности реакционного сосуда, показывая, что в процессе горения изменяется эффективная удельная скорость гетерогенного обрыва цепей.

Очевидно, что изменение эффективности гетерогенной гибели носителей цепей влияет и на закономерности энергоотвода из реагирующей системы.

Таким образом, в условиях значительной роли гетерогенного обрыва цепей наблюдаемая на опыте качественная картина цепного процесса отличается от той, которая возможна при неизменности эффективности обрыва цепей по ходу реакции. Очевидно, что в неизотермических условиях это влияет и на температурный режим процесса.

На скорости разветвленно-цепных процессов, как видно из (1), (4), (6), концентрация исходных веществ сказывается значительно сильнее, чем в реакциях простых типов. Вывод о том, что в цепном процессе тепловому взрыву предшествует цепное воспламенение, иллюстрируют данные работы [15], в которой на основе обобщенного разветвленно-цепного механизма рассчитывалась кинетика реакции при учете тепловыделения и энергоотвода с использованием характерных для цепных процессов констант скорости и тепловых параметров. На рис. 4 приведена зависимость относительной концентрации одного из активных центров (x) от безразмерного времени ($\tau = k_p^0 e^{-3,3E/RT}$) при различных значениях параметра теплоотвода

$$x = \frac{Q\rho \cdot 3,3E k_p^0 e^{-3,3E/RT}}{\alpha \cdot S/V \cdot RT_0^2},$$

где k_p^0 и E — предэкспоненциальный множитель и энергия активации

стадии разветвления цепей; Q — сумма тепловых эффектов реакций разветвления и тримолекулярного обрыва; ρ — плотность газа; α — коэффициент теплоотдачи; V — реакционный объем, S — его поверхность. Из рис. 4 видно, что в начале реакции резкий рост x одинаков как в изотермическом режиме ($\kappa=0$), так и в различной степени неизотермичности. Данные [15] показывают также, что, несмотря на очень малое значение энергии активации лимитирующей стадии (10,5 ккал/моль), тепловой взрыв очень четкий. Кроме того, переход от неизотермического цепного горения к цепочно-тепловому взрыву происходит в очень узком интервале значений κ .

Поступила в редакцию
21/IX 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
2. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
3. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
4. А. Б. Налбаджян, В. В. Всеволодский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948.
5. R. R. Baldwin, R. W. Walker. *Essays Chem.*, 1972, 3, 1.
6. А. А. Борисов. Докт. дис., ИХФ АН СССР, 1972.
7. К. К. Foo, С. Н. Yang. *Comb. Flame*, 1971, 17, 223.
8. В. И. Веденеев, Ю. М. Гермензон, О. М. Саркисов. Докл. АН СССР, 1973, 203, 116.
9. В. И. Головичов, В. И. Димитров, Р. И. Солоухин. ФГВ, 1937, 9, 1, 95.
10. А. И. Поройкова, А. В. Обвивальнева и др. Кинетика и катализ, 1977, 18, 301.
11. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. Курс химической кинетики. М., «Высшая школа», 1974.
12. В. В. Азатян. Кинетика и катализ, 1976, 17, 282; 1977, 18, 1098.
13. В. В. Азатян, А. А. Шавард. Кинетика и катализ, 1977, 18, 596.
14. В. В. Азатян, Е. Н. Александров, М. С. Хачатрян. ФГВ, 1973, 9, 3, 456; В. В. Азатян, Е. И. Дниабург, М. А. Наморадзе. ФГВ, 1973, 9, 5, 716.
15. В. В. Азатян, В. Т. Гонтковская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 3, 163.

О МАСШТАБНЫХ ЭФФЕКТАХ ПРИ РАЗРУШЕНИИ¹

А. Г. Иванов, В. Н. Минеев
(Москва)

До недавнего времени вопрос о надежности конструкций и сооружений представлялся достаточно ясным. Воспользовавшись одной из теорий прочности, основанных на предложении о критических величинах предельных напряжений, деформаций или удельной упругой энергии, рассчитав конструкцию и заложив достаточные запасы прочности, можно было не сомневаться в ее надежности². Если же происходило непредвиденное разрушение, то всегда находились достаточно, как казалось, объективные причины, объяснявшие этот факт: просчет при конструировании, дефект в материале, нарушение режима эксплуата-

¹ Статья печатается в порядке обсуждения.

² Под термином «разрушение» будем понимать акт разделения, расчленения на части первоначально целого объекта.